BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND **DORA STERN**

SIEBENTER BAND

ISOCYCLISCHE MONOOXO-VERBINDUNGEN
UND POLYOXO-VERBINDUNGEN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1925

Mitarbeiter:

GEORG COHN
CORNELIA LORIA
KONRAD ILBERG
GREGOR BRILLANT
FRIEDRICH RICHTER
FRITZ HÖHN
MARIE STOJANOVÁ

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

III. Oxo-Verbindungen.

(Aldehyde, Ketone, Ketene, Chinone.)

D. Tetraoxo-Verbindungen.

E. Pentaoxo-Verbindungen.

F. Hexaoxo-Verbindungen.

G. Oktaoxo-Verbindung.

H. Enneaoxo-Verbindung.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	GERHARDT, Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920).	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. 1 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
akt.	= aktiv	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkal.	= alkalisch	ms	= meso
alkoh.	= alkoholisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
Anm.	= Anmerkung	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
Atm.	= Atmosphäre	p-	= para-
B.	= Bildung	prim.	= primär
bezw.	= beziehungsweise	%	= Prozent
D	= Dichte	Prod.	= Produkt
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	racem.	= racemisch
Darst.	= Darstellung	s.	= siehe
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	S.	= Seite
Einw.	= Einwirkung	sek.	= sekundär
F	= Schmelzpunkt	s. o.	= siehe oben
gem.-	= geminus-	Spl.	= Supplement
i. D.	= im Dampf	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
inakt.	= inaktiv	stdg.	= stündig
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	s. u.	= siehe unten
konz.	= konzentriert	symm.	= symmetrisch
korr.	= korrigiert	Syst. No.	= System-Nummer[3]
Kp	= Siedepunkt	Temp.	= Temperatur
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	tert.	= tertiär
lin.	= linear	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
lin.-ang.	= linear-angular	V.	= Vorkommen
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[1])	verd.	= verdünnt
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER[2])	vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wässerig
		Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

III. Oxo-Verbindungen.

(Aldehyde, Ketone, Ketene; Chinone.)

Nomenklatur. Wie bei den Oxy-Verbindungen (vgl. Bd. VI, S. 1) benutzt man zur Benennung der **einkernigen alicyclischen Oxo-Verbindungen** (mit Ausnahme der Chinone, vgl. S. 4) heute in erster Linie die Genfer Grundsätze (vgl. dazu Bd. I, S. 551—552; Bd. V, S. 3—4). Beispiele:

$H_2C<{CH_2 \atop CH_2}>CO$: Cyclobutanon,

${H_2C \atop H_2C}>CH\cdot CO\cdot CH_3$: Äthylon-cyclopropan,

${H_2C-CH(CH_3) \atop H_2C\text{———}CH_2}>CO$: 1-Methyl-cyclopentanon-(2),

$H_2C<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>CH\cdot CHO$: Methylal-cyclohexan,

${HC=C(CH_3) \atop H_2C\text{——}CH_2}>CO$: 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5),

$OC<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>CO$: Cyclohexandion-(1.4).

Für das Monooxo-Derivat des gesättigten Siebenrings ${H_2C-CH_2-CH_2 \atop H_2C-CH_2-CH_2}>CO$ (Cycloheptanon) ist auch der Trivialname „Suberon" gebräuchlich.

Ebenso stützt man sich auf die Genfer Gebräuche, wenn man die Namen der hierhergehörigen Terpenkörper auf die Trivialbezeichnung „Menthane" (vgl. Bd. V, S. 3—4) der ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe bezieht, z. B.:

$CH_3\cdot HC<{CH_2-CO \atop CH_2-CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$: p-Menthanon-(3),

$CH_3\cdot HC<{CO\text{——}CH \atop CH_2-CH_2}>C\cdot CH(CH_3)_2$: p-Menthen-(3)-on-(2),

$CH_3\cdot HC<{CO-CO \atop CH_2-CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$: p-Menthandion-(2.3).

Weitere Benennungsmöglichkeiten, die unter Umständen bequem sind, werden durch die folgenden Beispiele angedeutet:

${H_2C-CH_2 \atop H_2C-CH_2}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$: Äthyl-cyclopentyl-keton,

${H_2C \atop H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$: β-Cyclopropyl-propionaldehyd,

$H_2C<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>CH\cdot CHO$: Hexahydrobenzaldehyd.

Für **mehrkernige** kondensierte Vertreter benutzt man, wenn es sich um vielbearbeitete Verbindungen handelt, in erster Linie Trivialnamen, außerdem die nach den Genfer Grundsätzen aus den BAEYERschen „Bicyclo"-Namen (vgl. Bd. V, S. 11) der Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Namen, z. B.:

$$\begin{array}{lll} H_2C- & C(CH_3)- & CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C- & CH\text{——} & CH_2 \end{array}$$

: Campher, 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2).

Oxo-Verbindungen mit rein aromatischen Ringsystemen (zur Bezeichnung „aromatisch" s. Bd. V, S. 6) können ihre CO-Gruppen nur in Seitenketten enthalten. Denn der aus 6 dreiwertigen CH-Gruppen zusammengefügte Benzolkern würde Ersatz einer dieser Gruppen durch das zweiwertige Carbonyl nur gestatten, wenn auch eine andere CH-Gruppe auf irgendwelche Weise (z. B. durch Zutritt von Wasserstoff) in ein zweiwertiges Ringglied überginge, der „aromatische" Zustand des Rings mithin einem „alicyclischen" Platz machen würde. Wir finden also in Oxo-Verbindungen dieser Art die Carbonyle nur im aliphatischen Teil des Moleküls („exocyclisch" gebunden) und haben — ebenso wie bei den acyclischen Oxo-Verbindungen (Bd. I, S. 551) — unter ihnen die drei Klassen der Aldehyde, Ketone und Ketene zu unterscheiden. Für die Angehörigen aller drei Klassen lassen sich bequeme und deutliche Namen bilden, wenn man sie als Oxo-Substitutionsderivate von Kohlenwasserstoffen bezeichnet und deren gebräuchliche Namen und Bezifferungen zugrunde legt. Beispiele:

$C_6H_5 \cdot CHO$: 1^1-Oxo-1-methyl-benzol,

[Formel: Benzolring mit CH_3 und $-CHO$] : 1^1-Oxo-1.3-dimethyl-benzol,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$: 1^1-Oxo-1-propyl-benzol, α-Oxo-α-phenyl-propan,

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$: 1^3-Oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-propylen,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$: $1^1.1^2$-Dioxo-1-äthyl-benzol,

[Formel: Benzolring mit zwei $-CHO$] : $1^1.2^1$-Dioxo-1.2-dimethyl-benzol,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$: $1^1.1^3$-Dioxo-1-propyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-propan,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$: α-Oxo-diphenylmethan, α-Oxo-ditan,

$(C_6H_5)_2C:CO$: β-Oxo-α.α-diphenyl-äthylen,

[Formel: Naphthalinring $-CO \cdot CH(CH_3)_2$] : 2^1-Oxo-2-isobutyl-naphthalin, α-Oxo-β-methyl-α-[naphthyl-(2)]-propan.

Von Kohlenwasserstoffen aber, die aromatische Ringe mit alicyclischen kombiniert enthalten, können sich auch Oxo-Verbindungen mit „esocyclisch" gebundenem Carbonyl ableiten. Für ihre Benennung können sowohl Genfer Namen wie Oxo-Namen dienen, z. B.:

$C_6H_5 \cdot HC{<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}CO$: 1-Phenyl-cyclohexanon-(4),

[Formel: Benzolring mit $-CH_2$, CO, $>CH_2$] : Indanon-(1), 1-Oxo-hydrinden,

[Formel: Benzolring mit CO, CH_2, CH_2, CH_2] : 1-Oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4),

[Formel: zwei Benzolringe mit CO] : 9-Oxo-fluoren.

Für Ketone bietet sich eine häufig bequeme Benennung auch durch Angabe der Kohlenwasserstoffreste, welche die CO-Gruppe bezw. eine Kette direkt miteinander verbundener CO-Gruppen beiderseits umgeben, z. B.:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$: Methyl-phenyl-keton,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$: Äthyl-benzyl-keton,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH_2$: Vinyl-phenyl-keton,

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$: Methyl-styryl-keton,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$: Diphenylketon,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$: Methyl-phenyl-triketon,

[Formel: Naphthalinring $-CO \cdot C_6H_5$] : Phenyl-β-naphthyl-keton.

Solche Ketone, deren Carbonyle unmittelbar an Ring-Kohlenstoff gebunden sind, kann man auch als Acyl-Derivate aromatischer bezw. alicyclischer Kohlenwasserstoffe benennen, wenn für die in Frage kommenden Acyl-Radikale (vgl. Bd. II, S. 3) handliche Bezeichnungen vorliegen; Beispiele:

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$: Acetylbenzol,

$CH_3-C_6H_4-CO\cdot C_2H_5$: 1-Methyl-4-propionyl-benzol, p-Propionyl-toluol,

CH_3 / $CH_3-C_6H_2(CH_3)-CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ / CH_3 : 1.3.5-Trimethyl-2-butyryl-benzol, Butyryl-mesitylen,

$CH_3\cdot CO-C_6H_4-CO\cdot CH_3$: p-Diacetyl-benzol,

$H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$: Benzoylcyclohexan.

Vielfach benutzt werden für diejenigen Ketone der Benzol-Reihe, welche Monoacyl-Derivate des Benzols darstellen, Namen, die aus dem Stamm des Acyl-Namens und der Endung „phenon" zusammengesetzt sind (. . . phenon-Namen), z. B.:

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$: Acetophenon,
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$: Isobutyrophenon,
$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$: Benzophenon.

In vielen Fällen ist es bequem und übersichtlich, Benennungen zu wählen, welche die aromatischen Oxo-Verbindungen als Aryl-, Aralkyl-, Aralkyliden- bezw. Acyl-Derivate allgemein bekannter acyclischer Oxo-Verbindungen erscheinen lassen, z. B.:

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO$: Phenylacetaldehyd,
$CH_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$: α-Phenyl-propionaldehyd,
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$: β-Phenyl-acrolein,
$CH_2:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CHO$: α-Benzyl-acrolein,
$C_6H_5\cdot CO\cdot CHO$: Phenylglyoxal,
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$: Benzalaceton,
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$: Benzoylaceton,
$(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$: $\alpha.\alpha$-Diphenyl-aceton,
$(C_6H_5)_2C:CO$: Diphenylketen,
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$: Dibenzalaceton.

Als vielgebrauchte *Trivialnamen aromatischer Oxo-Verbindungen* sind zu verzeichnen:

$C_6H_5\cdot CHO$: Benzaldehyd,
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$: Toluylaldehyde (die drei Isomeren werden als o-, m- und p-Toluylaldehyd unterschieden),
$C_6H_4(CHO)_2$: Phthalaldehyde (die drei Isomeren werden als o-Phthaldehyd, Isophthaldehyd und Terephthaldehyd unterschieden),
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$: Zimtaldehyd,
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$: Hydrozimtaldehyd,
$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$: α-Hydrindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CO$: β-Hydrindon,
$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH\end{smallmatrix}>CH$: Indon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ \end{smallmatrix}>C_6H_4$ (Ringformel) : Fluorenon,
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$: Desoxybenzoin,
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$: Chalkon,
$C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$: Benzil.

Diese können natürlich als Ausgangspunkte für halbrationelle Namen dienen, z. B. 2.5-Dimethyl-benzaldehyd, p-Methyl-benzil usw. Die hierfür in Betracht kommenden Bezifferungs-Schemata sind in den Artikeln über die einzelnen, mit Trivialnamen versehenen Oxo-Verbindungen am Anfang zu finden.

Zu erwähnen sind noch die *Radikal-Bezeichnungen:*

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2-$: Phenacyl, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH<$: Phenacyliden (Phenacal),
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)-$: Desyl,

die in vielen Fällen bequem sind, z. B.: Phenacylchlorid für $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2Cl$, ω-Desyl-acetophenon für $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

In bezug auf die **funktionellen Derivate** der cyclischen Oxo-Verbindungen gelten dieselben Gebräuche wie bei den entsprechenden acyclischen Verbindungen (vgl. Bd. I, S. 553 bis 554). Hinzuzufügen ist, daß unter den Ammoniak-Derivaten aromatischer Aldehyde ein neuer Typus zu verzeichnen ist — dadurch gekennzeichnet, daß die 6 Wasserstoffatome

zweier Ammoniak-Moleküle sämtlich durch 3 Aldehyd-Reste vertreten sind. Man nennt die Derivate solcher Art *Hydramide*, z. B.:

$C_6H_5\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)_2$: Hydrobenzamid,
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)_2$: Hydrocinnamid.

Eine besondere Stellung unter den esocyclischen Oxo-Verbindungen nehmen die Chinone ein, deren erster Vertreter aus Chinasäure gewonnen war und daher den später zur Sammelbezeichnung erhobenen Namen „Chinon" erhalten hat (vgl. Woskressenski, *A.* **27**, 268; Wöhler, *A.* **51**, 145 Anm.). Diese Stoffe leiten sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen derart ab, daß zwei Wasserstoffatome eines Benzolkerns, die zueinander in o- oder p-Stellung stehen, durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Ursprünglich faßte man sie als Superoxyde (Formel I) auf; aber diese Auffassung kann heute als fast allgemein verdrängt gelten, und

I. $O-C_6H_4-O$ (O—O-Brücke) II. $HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CO}{CH=CH}\!>\!CO$ III. $OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=CH}\!>\!CO$

zwar zugunsten der Formulierung als esocyclische Diketone, wie sie durch die Formel II für das einfachste Orthochinon, durch Formel III für das einfachste Parachinon erläutert wird. Hiernach sind sie nicht aromatische, sondern alicyclische Verbindungen. Man kann sie nach den Genfer Grundsätzen (vgl. S. 1) benennen und z. B. II als Cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), III als Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6) bezeichnen; doch sind solche Namen für den allgemeinen Gebrauch zu umständlich. Man zieht es vielmehr vor, ihre Namen aus dem Stamm des für den zugehörigen Kohlenwasserstoff oder für ein nahestehendes Phenol gebräuchlichen Trivialnamens und der Endung „chinon" zusammenzusetzen; Beispiele:

$HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CO}{CH=CH}\!>\!CO$: Benzochinon-(1.2), gewöhnlich schlechthin o-Chinon genannt,

$OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=CH}\!>\!CO$: Benzochinon-(1.4), gewöhnlich schlechthin p-Chinon oder Chinon genannt,

$OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(CH_3)}{CH=\!=\!=CH}\!>\!CO$: 2-Methyl-benzochinon-(1.4), Tolu-p-chinon, gewöhnlich schlechthin Toluchinon genannt,

$OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=\!=C(CH_3)}{C[CH(CH_3)_2]=CH}\!>\!CO$: 2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), Thymochinon,

$C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CO\cdot CH}$ (Ringformel) : Naphthochinon-(1.4), α-Naphthochinon.

Von den Chinonen leiten sich als funktionelle Derivate viele Verbindungen (Chinonimide, Chinonoxime, Chinonhydrazone usw.) ab, die gleich ihnen durch die Kombination zweier esocyclischer und zweier semicyclischer Doppelbindungen in und an einem Sechsring ausgezeichnet sind, z. B.:

IV. $O:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C:NCl$, V. $HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-\!-C:N\cdot OH}{CH=CH}\!>\!C:N:OH$,

VI. $O:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$.

Man hat sich gewöhnt, alle solche Verbindungen hinsichtlich des Verteilungszustandes ihrer Doppelbindungen als *chinoid* zu bezeichnen, und unterscheidet dabei *orthochinoide* Verbindungen (mit o-Stellung der semicyclischen Doppelbindungen) und *parachinoide* (mit p-Stellung der semicyclischen Doppelbindungen). Man dehnt ferner diese Bezeichnungen auf Verbindungen mit jener Doppelbindungs-Verteilung aus, auch wenn sie nicht eigentlich Chinone oder funktionelle Derivate von Chinonen sind, z. B. auf das Monoketon VII und den Kohlenwasserstoff VIII:

VII. $O:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C:CH_2$, VIII. $H_2C:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C:CH_2$,

IX. $O:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C:C(C_6H_5)_2$.

Verbindungen dieser Typen (VII und VIII) sind in der Original-Literatur meist „Methylenchinone" oder „Chinomethane" genannt worden (vgl. Bistrzycki, Herbst, *B.* **36**, 2336 bis 2337); richtiger erscheint es, sie als *Chinonmethide* zu bezeichnen. Für die Verbindung IX (Chinon-diphenylmethid) ist der zweckmäßige *Trivialname* „Fuchson" eingeführt worden (Baeyer, Villiger, *B.* **37**, 2856).

Den Chinonen kommt die Eigenschaft zu, sich mit Hydrochinonen — den entsprechenden, um 2 H-Atome reicheren, aromatischen Dioxy-Verbindungen (vgl. Bd. VI, S. 3) — zu Stoffen zu vereinigen, die sich vor den selbst schon farbigen Chinonen durch noch tiefere Färbung auszeichnen. Man bezeichnet diese Verbindungen als Chinhydrone. In ihnen liegen „teilweise chinoide" Verbindungen vor. Man hat für ein solches Zusammentreffen chinoider und hydrochinoider Bindungsverteilung den Ausdruck „*merichinoid*", für den „ganz chinoiden" Zustand den Ausdruck „*holochinoid*" vorgeschlagen (WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1465).

Über Nomenklatur von **Oxy-oxo-Verbindungen** s. Syst. No. 737.

A. Monooxo-Verbindungen.

(Monoaldehyde und Monoketone.)

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

Untersuchungen und Betrachtungen über die Geschwindigkeit, mit der gesättigte cyclische Ketone auf saure Alkalisulfite, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagieren, im Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit der gesättigten acyclischen Ketone: PETRENKO-KRITSCHENKO, LORDKIPANIDSE, Ж. **33**, 432; *B.* **34**, 1702; P.-K., JELTSCHANINOW, Ж. **35**, 146; *C.* **1903** I, 1129; P.-K., KONSCHIN, Ж. **35**, 404; *C.* **1903** II, 491; P.-K., KESTNER, Ж. **35**, 406; *C.* **1903** II, 491; KLDIASCHWILI, Ж. **35**, 515; *C.* **1903** II, 492; P.-K., *A.* **341**, 150; *J. pr.* [2] **75**, 61; Ж. **39**, 179; P.-K., KANTSCHEW, Ж. **38**, 773; *B.* **39**, 1452; STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 500.

1. Oxo-Verbindungen C_4H_6O.

1. ***Cyclobutanon, Ketotetramethylen*** $C_4H_6O = H_2C<{CH_2 \atop CH_2}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Brom und Alkali auf das Amid der 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1), neben 1.1-Dibrom-cyclobutan (KISHNER, Ж. **37**, 107; **39**, 922; *C.* **1905** I, 1220; **1908** I, 123). Durch Kochen von 1.1-Dibrom-cyclobutan mit PbO und Wasser, neben 1-Brom-cyclobuten-(1) (K., Ж. **39**, 924; *C.* **1908** I, 123). Bei der Oxydation von Cyclobutanol mit Chromsäure und Schwefelsäure, neben viel Methylalcyclopropan (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **41**, 43). — Zur Reinigung führt man Cyclobutanon in seine Disulfitverbindung über (K., Ж. **39**, 923; *C.* **1908** I, 123). — Cyclobutanon ist eine Flüssigkeit von acetonartigem Geruch. Kp_{745}: 98,5° bis 99°; D_0^0: 0,9548; D_0^{15}: 0,9382; n_D^{16}: 1,4220 (K., Ж. **39**, 923; *C.* **1908** I, 123). Löslich in Wasser (K., Ж. **37**, 107; *C.* **1905** I, 1220). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) Bernsteinsäure (K., Ж. **37**, 107; *C.* **1905** I, 1220).

Semicarbazon $C_5H_9ON_3 = C_4H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Platten (aus heißem Alkohol). F: 201° (K., Ж. **39**, 924; *C.* **1908** I, 123; DE., DO., *B.* **41**, 43). Schwer löslich in kaltem Alkohol (K., Ж. **37**, 107; *C.* **1905** I, 1220).

2. ***Methylal-cyclopropan, Cyclopropylformaldehyd*** $C_4H_6O = {H_2C \atop H_2C}>CH\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation des Cyclopropylcarbinols mit Chromsäure und Schwefelsäure (DEMJANOW, FORTUNATOW, *B.* **40**, 4398). Bei der Oxydation von Cyclobutanol mit Chromsäure und Schwefelsäure, neben wenig Cyclobutanon (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **41**, 43). Man reinigt den Aldehyd durch Überführung in die Disulfitverbindung (DE., F.). — Kp_{734}: 98° (unkorr.); D^0: 0,9473; $D^{17,6}$: 0,9294; $n_D^{15,2}$: 1,4286 (DE., F.). — Liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser das Silbersalz der Cyclopropancarbonsäure (DE., F.).

Semicarbazon $C_5H_9ON_3 = C_3H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 127—128° (DE., DO., *B.* **41**, 43). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther (DE., F., *B.* **40**, 4399).

2. Oxo-Verbindungen C_5H_8O.

1. ***Cyclopentanon, Ketopentamethylen, Adipinketon*** (Dumasin) $C_5H_8O = {H_2C\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2}>CO$. *B.* Bei der trocknen Destillation des bernsteinsauren Calciums (METZNER,

VORLÄNDER, *B.* 31, 1885). Bei 6-stdg. Erhitzen des Dibromids $C_5H_8Br_2$ aus sogenanntem Vinyltrimethylen[1]) (Bd. V, S. 20) mit Bleioxyd und Wasser auf 135—140° (GUSTAVSON, BULATOW, *J. pr.* [2] **56**, 93). Entsteht neben 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) bei der Destillation von entwässertem adipinsaurem Calcium (HENTZSCHEL, J. WISLICENUS, *A.* **275**, 312). Durch mehrstündiges Erhitzen von Adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Adipinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). Durch Kochen von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (DIECKMANN, *A.* **317**, 56), von 1-Cyan-cyclopentanon-(2) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 710) oder von 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (B., TH., *Soc.* **95**, 702) mit verd. Schwefelsäure. Cyclopentanon entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und kann daher in den bei der Rektifikation von rohem Holzgeist gewonnenen Nachläufen („Holzölen") enthalten sein (CLAISEN, *B.* **8**, 1257; PINNER, *B.* **15**, 594; HENTZSCHEL, *A.* **275**, 318; METZNER, VORLÄNDER, *B.* **31**, 1885; findet sich ferner im Nachlauf des rohen Acetons („Acetonöl") (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1841; vgl. KANE, *J. pr.* [1] **13**, 69; *Ann. d. Physik* **44**, 494; HEINTZ, *Ann. d. Physik* **68**, 277; FITTIG, *A.* **110**, 21). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Erstarrt nicht im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch (WALLACH, *A.* **353**, 330). Kp: 129° (WALL.), 130—130,5° (korr.) (HEN., WI., *A.* **275**, 313). D^{20}: 0,948 (WALL.); $D_4^{21,5}$: 0,9416; ziemlich schwer löslich in Wasser (HEN., WI.). n_D^{20}: 1,4366 (WALL.).

Durch Oxydation von Cyclopentanon mit verd. Salpetersäure entstehen Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure (HENTZSCHEL, WISLICENUS, *A.* **275**, 315). Durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther wird Cyclopentanol erhalten (WISLICENUS, HENTZSCHEL, *A.* **275**, 322); daneben entstehen in geringer Menge 1.1'-Dioxy-dicyclopentyl (Bd. VI, S. 753) und eine Verbindung $(C_{10}H_{16}O)_x$ (S. 7) (MEISER, *B.* **32**, 2053). Cyclopentanon condensiert sich, mit HCl gesättigt, bei längerem Stehen zu „Triscyclotrimethylenbenzol" (s. nebenstehende Formel) (Bd. V, S. 574) und 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (WALLACH, *B.* **30**, 1094). Beim Zusammenbringen von Cyclopentanon mit konz. Lösungen von Natriumäthylat entstehen 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) und 1.3-Bis-cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (WALLACH, *B.* **29**, 2963). Cyclopentanon liefert mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda Cyclopentanoxim (H., WI., *A.* **275**, 314). Geschwindigkeit der Reaktion von Cyclopentanon mit Hydroxylamin: PETRENKO-KRITSCHENKO, KANTSCHEW, *B.* **39**, 1454. Bei der Einw. von Isoamylnitrit und Acetylchlorid auf Cyclopentanon in der Kälte entsteht Cyclopentanon-(2)-dioxim-(1.3) (BORSCHE, *C.* **1909** II, 1549). Cyclopentanon verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer krystallisierten Verbindung (FITTIG, *A.* **110**, 22; PINNER, *B.* **15**, 594; H., WI.); Geschwindigkeit der Reaktion von Cyclopentanon mit $KHSO_3$: PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **341**, 164. — Cyclopentanon liefert mit Äthylmercaptan in Gegenwart von HCl ein Mercaptol, aus dem durch Oxydation mit $KMnO_4$ 1.1-Bis-äthylsulfon-cyclopentan (S. 7) entsteht (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 338). Cyclopentanon verbindet sich in Gegenwart von alkoh. Natronlauge mit Aldehyden unter Wasseraustritt, z. B. mit Benzaldehyd zu 1-Benzyliden-cyclopentanon-(2) und 1.3-Dibenzyliden-cyclopentanon-(2) (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1837). Analoge Kondensationen mit anderen aromatischen Aldehyden: MENTZEL, *B.* **36**, 1499; WALLACH, *C.* **1908** I, 639. Mit 2 Mol.-Gew. o-Nitro-benzaldehyd vereinigt sich Cyclopentanon unter dem Einfluß von 98%iger oder wasserfreier Ameisensäure zu 1.3-Bis-[2-nitro-benzyliden]-cyclopentanon-(2), dagegen nicht in Gegenwart von Alkali (WALL.). Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge auf ein Gemisch aus Cyclopentanon mit Anisaldehyd und Benzaldehyd entstehen 1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2) und die stereoisomeren 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanone-(2) von den Schmelzpunkten 147° und 153° (STOBBE, GEORGI, HÄRTEL, *B.* **42**, 927). Cyclopentanon wird von Benzalacetophenon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge (STOBBE, *B.* **35**, 1445) oder besser von Diäthylamin (ST., VOLLAND, *B.* **35**, 3973) addiert unter Bildung von 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 681). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus Cyclopentanon und Amylformiat entsteht die Natriumverbindung des Oxymethylen-cyclopentanons $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C:CH\cdot OH$ (Syst. No. 667) (WALLACH, *A.* **329**, 114). Bei der Einw. von Kaliumcyanid und rauchender Salzsäure auf eine äther. Lösung von Cyclopentanon entsteht Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) (WISLICENUS, GÄRTNER, *A.* **275**, 333). Essigsäureanhydrid reagiert mit Cyclopentanon bei 180° unter Bildung des Acetats des Cyclopenten-(1)-ols-(1) (Bd. VI, S. 48) (MANNICH, HÂNCU,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist dieses Dibromid von DEMJANOW, DOJARENKO (*B.* **55**, 2727, 2732) als **Methylencyclobutandibromid** $H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CH_2Br$ erkannt worden.

B. **41**, 572). Cyclopentanon und Bromessigester reagieren in Gegenwart von Zink unter Bildung von [1-Oxy-cyclopentyl]-essigsäure-äthylester (WALLACH, SPERANSKY, *A.* **323**, 159; vgl. WALL., *A.* **347**, 324). Cyclopentanon liefert mit Oxalester und Natriumäthylat [2-Oxo-cyclopentyl]-glyoxylsäure-äthylester $\begin{matrix} H_2C{-}CO \\ H_2C{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KÖTZ, *A.* **348**, 113). Bei wochenlanger Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine anfangs stark gekühlte äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester entsteht, neben Succinylobernsteinsäureester, eine Säure $\begin{matrix} H_2C{-}CH_2 \\ H_2C{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix} H_2C{-}CH \\ H_2C{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und eine Säure $C_{14}H_{18}O_4$ (s. u.) (STOBBE, FISCHER, *B.* **32**, 3355). Geschwindigkeit der Reaktion von Cyclopentanon mit Phenylhydrazin: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, Ж. **35**, 405; *C.* **1903** II, 491; P.-K., *A.* **341**, 155.

Pharmakologische und physiologische Wirkung des Cyclopentanons: JACOBJ, *C.* **1908** I, 1092; JACOBJ, HAYASHI, SZUBINSKI, *A. Pth.* **50**, 201.

Zum Nachweis des Cyclopentanons eignet sich vorzugsweise die Dibenzalverbindung vom Schmelzpunkt 189° (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1840; MENTZEL, *B.* **36**, 1499).

Verbindung $(C_{10}H_{16}O)_x$. *B.* Durch Reduktion von Cyclopentanon mit Natrium und feuchtem Äther, neben Cyclopentanol und 1.1'-Dioxy-dicyclopentyl (MEISER, *B.* **32**, 2054). — Zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Benzol). F: 161,3—162,3°.

Säure $C_{14}H_{18}O_4$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine anfangs stark gekühlte äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester, neben einer Säure $C_9H_{12}O_4$ und Succinylobernsteinsäureester (STOBBE, FISCHER, *B.* **32**, 3355). — Krystalle (aus Wasser). F: 135°. — Bariumsalz. Schwer löslich.

Oxim des Cyclopentanons, Cyclopentanoxim $C_5H_9ON = C_5H_8{:}N\cdot OH$. Glasglänzende Prismen (aus Petroläther). F: 56,5°; Kp: 196—196,5° (korr.); Kp_{45}: 120—121° (HENTZSCHEL, WISLICENUS, *A.* **275**, 314). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (H., WI.). — Lagert sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Piperidon um (WALLACH, *A.* **312**, 179).

Semicarbazon des Cyclopentanons $C_6H_{11}ON_3 = C_5H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol), Tafeln (aus Alkohol). F: 203° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 702); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 205—206°, bei schnellem Erhitzen bei 212—213° (WALLACH, *A.* **353**, 308). Schwer löslich in Methylalkohol (W.).

Tetrabromcyclopentanon $C_5H_4OBr_4$. *B.* Durch Einw. von 6 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. gut abgekühltes Cyclopentanon (WALLACH, *C.* **1905** II, 676). — Prismen. F: 101—102°. — Gibt beim Erhitzen für sich ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges, in Natronlauge unter Violett- oder Grünfärbung lösliches Öl. Wird durch Natronlauge unter Bildung stark gefärbter Lösungen verändert.

1.1-Bis-äthylsulfon-cyclopentan, „Cyclopentanonsulfonal" $C_9H_{18}O_4S_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln des aus Cyclopentanon und Äthylmercaptan durch Sättigen mit Chlorwasserstoff gewonnenen Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 338). — Federartige Krystalle (aus heißem Wasser), perlmutterglänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128°.

2. *Methylal-cyclobutan, Cyclobutylformaldehyd* $C_5H_8O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$.

B. Beim Destillieren eines Gemisches von cyclobutancarbonsaurem Calcium und Calciumformiat; man fraktioniert das Destillat, schüttelt den bei 100—130° siedenden Anteil mit $NaHSO_3$ und zerlegt die ausgeschiedene krystallinische Verbindung durch $NaHCO_3$ (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **51**, 238). — Flüssig. Kp: 115—117°.

3. *Äthylon-cyclopropan, Methyl-cyclopropyl-keton* $C_5H_8O = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$.

B. Bei längerem Erhitzen von 1-Äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1) auf 200° (PERKIN, *B.* **17**, 1441; *Soc.* **47**, 835; FREER, P., *Soc.* **51**, 831). Aus 5-Brom-pentanon-(2) und festem Kali (LIPP, *B.* **22**, 1207; vgl. MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 860) oder besser wäßr. Kalilauge (IDZKOWSKA, WAGNER, Ж. **30**, 259; *C.* **1898** II, 474). Durch Behandlung von Cyclopropan-

carbonsäurenitril mit Methylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 186). — Öl von starkem, campherähnlichem Geruch. Kp_{720}: 112—113° (P.); Kp_{772}: 114° (B.). Löslich in Wasser (F., P., *Soc.* **51**, 821). Molekulare Verbrennungswärme (konstantes Vol.): 697,5 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Polymerisiert sich leicht, namentlich in Gegenwart von Säuren (P.). Entfärbt Permanganat in der Kälte langsam; beim Erwärmen mit Permanganat auf dem Wasserbade erhält man eine Ketonsäure und Cyclopropancarbonsäure (I., W.). Bei der Reduktion von Äthyloncyclopropan mit Natrium und feuchtem Äther entstehen Methyl-propyl-carbinol und α.α'-Dimethyl-α.α'-dipropyl-äthylenglykol (M., P., *Soc.* **59**, 875). Äthyloncyclopropan vereinigt sich leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu 5-Brom-pentanon-(2) (M., P.). Wird durch 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 200° nicht angegriffen (M., P.). Beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure unter Druck auf 100° entsteht γ-Acetyl-propylalkohol (L.; M., P.). Äthyloncyclopropan reagiert nicht mit $KHSO_3$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **341**, 164). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: P.-K., *A.* **341**, 155, 157; mit Hydroxylamin: P.-K., KANTSCHEW, *B.* **39**, 1454.

Oxim, Methyl-cyclopropyl-ketoxim $C_5H_9ON = C_3H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Man läßt 10 g Äthylon-cyclopropan, gelöst in wenig Methylalkohol, mit 12 g salzsaurem Hydroxylamin (gelöst in wenig Wasser) und 20 g reinem KOH (gelöst in Methylalkohol) 1 Tag stehen (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 865). — Prismen (aus Benzol). F: 50—51° (M., P.; vgl. auch HARRIES, *B.* **36**, 1795). Destillierbar (M., P.). Reichlich löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (M., P.).

3. Oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. ***Cyclohexanon, Ketohexamethylen, Pimelinketon*** $C_6H_{10}O = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CO$. *B.* Bei der trocknen Destillation von pimelinsaurem Calcium (J. WISLICENUS, MAGER, *A.* **275**, 362) oder bei der Destillation von 1 Tl. Pimelinsäure mit 2 Tln. Kalk (BAEYER, *A.* **278**, 101). Durch mehrstündiges Erhitzen von Pimelinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Pimelinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). Als Hauptprodukt bei der Einw. von trocknem CO_2 auf Pentamethylen-bis-magnesiumbromid (Bd. IV, S. 668), neben Pimelinsäure (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* **144**, 1359). Aus Nitrocyclohexan (Bd. V, S. 26) durch Einw. von Eisessig und Zinkstaub (MARKOWNIKOW, *A.* **302**, 18), neben Cyclohexylamin (KONOWALOW, Ж. **30**, 961; *C.* **1899** I, 597). Neben sehr wenig Cyclohexylamin durch Reduktion von Nitrocyclohexan oder besser Nitrocyclohexan-Kalium mit Zinnchlorür und Salzsäure und Zerlegung des entstandenen Oxims durch Destillation mit Salzsäure (Ko.). Man leitet Cyclohexanol (BOUVEAULT, *Bl.* [4] **3**, 123) bezw. das Gemisch von Cyclohexanon mit Cyclohexanol, das durch katalytische Hydrierung von Phenol nach SABATIER und SENDERENS entsteht (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **137**, 1025; A. F. HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJPER, *R.* **24**, 20), in Dampfform über fein verteiltes Kupfer, das auf 200—250° (BOUVEAULT) bezw. 280° (H., v. D. L., S.) erhitzt wird. Cyclohexanon entsteht ferner aus Cyclohexanol durch Chromsäuregemisch (BAEYER, *A.* **278**, 100). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlor oder Bromdampf auf 1 Mol.-Gew. Cyclohexanol in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ (KÖTZ, *A.* **358**, 194). Bei der Elektrolyse einer mit überschüssigem $MgSO_4$ und $Mg(HCO_3)_2$ versetzten wäßr. Lösung von Phenol mit Wechselströmen (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **38**, 67). Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) durch CO_2-Abspaltung, die allmählich schon bei Zimmertemperatur erfolgt (DIECKMANN, *A.* **317**, 98). Durch Kochen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit verd. Schwefelsäure (DIE.). Aus 1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Natriumhypochlorit (LANGHELD, D. R. P. 226227; *C.* **1910** II, 1105). Cyclohexanon entsteht ferner bei der trocknen Destillation des Holzes; es findet sich daher im Holzteeröle (LOOFT, *B.* **27**, 1545). — *Darst.* Man leitet Phenol mit Wasserstoff bei 140—150° über fein verteiltes Nickel und leitet die Dämpfe des so erhaltenen Gemisches von Cyclohexanon und Cyclohexanol mit einem schwachen Luftstrom über Kupfer, das auf 280° erhitzt wird; das rohe Cyclohexanon destilliert man zur Reinigung noch dreimal über Kupfer bei 330—340° (H., v. D. L., S., *R.* **24**, 20).

Bewegliches Öl von aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch. Erstarrt im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch krystallinisch (WALLACH, *A.* **353**, 331). Erstarrungspunkt: —45° (MARKOWNIKOW, Ж. **31**, 357; *C.* **1899** II, 19). Kp_{716}: 155—156° (korr.) (BAEYER, *A.* **278**, 101); $Kp_{751,4}$: 154,5—154,6° (MA., *A.* **302**, 19); Kp: 155° (WALL.), 155,4° (korr.) (ZELINSKY, *B.* **34**, 2800). D_0^0: 0,9629; D_0^{20}: 0,9473 (MA.); D_4^{19}: 0,9467 (Z.); D^{21}: 0,947 (WALL.); D^{24}: 0,9416 (LOOFT, *B.* **27**, 1545). Löslich in Wasser, wird durch Ammoniumsulfat ausgesalzen (BAEYER). n_D^{19}: 1,4503 (Z.); n_D^{21}: 1,4503 (WALL.); n_D^{24}: 1,4430 (LOOFT).

Cyclohexanon liefert, in wäßr. Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, neben harzartigen Produkten Capronsäure und Hexen-(1)-al-(6) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 179;

B. **41**, 1071). Wird von verd. Salpetersäure fast quantitativ (LOOFT, *B.* **27**, 1545) zu Adipinsäure oxydiert (J. WISLICENUS, MAGER, *A.* **275**, 362). Gibt mit Chlor in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$ bei 25—30° 2-Chlor-cyclohexanon-(1) (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1086; KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 487). Liefert mit 2 At.-Gew. Brom in Gegenwart von Wasser und $CaCO_3$, vorteilhaft bei 25—30° im Sonnenlicht, 2-Brom-cyclohexanon-(1) (KÖTZ, *A.* **358**, 195; K., GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 488). Bei der Einw. von 6 At.-Gew. Brom auf stark gekühltes Cyclohexanon erhält man Tetrabromcyclohexanon (WALLACH, *A.* **343**, 41). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Cyclohexanon bei niedriger Temperatur entsteht 1-Chlor-1-cyclohexyl-cyclohexanon-(2) $C_6H_{11}\cdot ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ (S. 141) (WALL., *B.* **40**, 70). Mit methylalkoholischer Schwefelsäure gekocht, geht Cyclohexanon in Dodekahydrotriphenylen $C_{18}H_{24}$ (Bd. V, S. 576), 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 620) und ein öliges 1.3-Di-cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (?) $C_{18}H_{26}O$ (Syst. No. 644) über (MANNICH, *B.* **40**, 156). Beim Erhitzen von Cyclohexanon mit Kaliumhydroxyd im Autoklaven auf 180—190° wurden Dodekahydrotriphenylen, 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2), ein bei 122—125° schmelzendes 1.3-Di-cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (?) $C_{18}H_{26}O$ (Syst. No. 644) und zwei Säuren $C_{12}H_{20}O_2$ (Syst. No. 894) und $C_{18}H_{28}O_2$ (Syst. No. 946) erhalten (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 99). Selbstkondensation des Cyclohexanons zu 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) erfolgt ferner langsam unter dem Einfluß von Natriumäthylat (WALL., *B.* **29**, 2965). Beim Erhitzen von Cyclohexanon mit Ammoniumformiat in Gegenwart freier Essigsäure auf 120—130° entsteht Dicyclohexylamin (WALLACH, *A.* **343**, 61). Cyclohexanon verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer gut krystallisierenden Verbindung (WISLICENUS, MAGER, *A.* **275**, 362). Geschwindigkeit der Reaktion von Cyclohexanon mit Kaliumdisulfit: PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **341**, 164. Cyclohexanon gibt mit Isoamylnitrit und Acetylchlorid bei 0° Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1.3) (BORSCHE, *C.* **1909** II, 1549). Beim Erwärmen von Cyclohexanon mit salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ auf dem Wasserbade resultiert Cyclohexanoxim (BAEYER, *A.* **278**, 102). Geschwindigkeit der Reaktionen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin: P.-K., LORDKIPANIDSE, *B.* **34**, 1704; P.-K., KONSCHIN, Ж. **35**, 405; *C.* **1903** II, 491; P.-K., *A.* **341**, 154; P.-K., KANTSCHEW, *B.* **39**, 1454. Bei der Einw. von Natriumamid auf eine äther. Lösung von Cyclohexanon entsteht die Natriumverbindung des Cyclohexanons (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 505).

Benzaldehyd reagiert mit überschüssigem Cyclohexanon in äußerst verd. wäßr.-alkal. Lösung unter Bildung von 1-[α-Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) und 1.3-Bis-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenw. von Natriumäthylat liefert 1-Benzyliden-cyclohexanon-(2) (WALL., *B.* **40**, 71) und 1.3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2) (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1840; PETRENKO-KRITSCHENKO, ARZYBASCHEW, *B.* **29**, 2052). Analoge Kondensationen mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde: WALL., *C.* **1908** I, 639; *A.* **347**, 333. Mit 2 Mol.-Gew. o-Nitro-benzaldehyd vereinigt sich Cyclohexanon in Gegenwart von 98 %iger oder wasserfreier Ameisensäure zu 1.3-Bis-[2-nitro-benzyliden]-cyclohexanon-(2), dagegen nicht unter dem Einfluß von Alkali (WALL., *C.* **1908** I, 638). Nascente Blausäure vereinigt sich mit Cyclohexanon in Äther zum Nitril der Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (BUCHERER, *B.* **27**, 1231). Bei der Anlagerung von Kaliumcyanid an Cyclohexanon entsteht die Kaliumverbindung dieses Nitrils, die mit Salzsäure das freie Nitril liefert (TARBOURIECH, *C. r.* **149**, 604). Beim Kochen von Cyclohexanon mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetat des Cyclohexen-(1)-ols-(1) (Bd. VI, S. 48) (MANNICH, *B.* **39**, 1594; M., HÂNCU, *B.* **41**, 567). Cyclohexanon kondensiert sich mit Chloressigester in Gegenw. von trocknem Natriumäthylat zum Ester $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>\underset{\diagdown O \diagup}{C\text{———}CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2573) (DARZENS, LEFÉBURE, *C. r.* **142**, 714). Analog verläuft die Reaktion mit α-Chlorpropionsäureester (D., *C. r.* **144**, 1123). Cyclohexanon läßt sich mit Bromessigester in Gegenwart von Zink oder Magnesium zu Cyclohexanol-(1)-essigester-(1) kondensieren (WALLACH, ISAAC, *A.* **343**, 51; **347**, 328). Weitere Kondensationen mit α-Halogen-fettsäureestern: WALL., *A.* **360**, 44. Bei der Einw. von Oxalester und Natriumäthylat auf Cyclohexanon entsteht [2-Oxo-cyclohexyl]-glyoxylsäure-äthylester $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 210). Cyclohexanon kondensiert sich mit Cyanessigsäure oder Cyanessigester in Gegenwart von Natriumäthylat oder Piperidin zu [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. deren Ester (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1956). Beim Leiten von Kohlendioxyd in eine siedende äther. Lösung von Cyclohexanon in Gegenwart von Natrium scheint Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) zu entstehen (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 504). Ameisensaures Benzylamin reagiert mit Cyclohexanon in Gegenwart freier Ameisensäure bei 150° unter Bildung von Cyclohexylbenzylamin (WALLACH, *A.* **343**, 63). Erhitzt man Cyclohexanon mit o-Amino-benzaldehyd zunächst auf dem Wasserbade und dann auf 130°, so entsteht Acridin-tetrahydrid-(1.2.3.4); dieselbe Kondensation bewirkt

alkoh. Natronlauge in der Kälte (BORSCHE, ROTTSIEPER, *B.* **41**, 2206). Cyclohexanon liefert mit Anthranilsäure bei 120° Cyclohexyliden-anthranilsäure, bei 220° Tetrahydroacridon (Syst. No. 3185) (TIEDTKE, *B.* **42**, 624). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Cyclohexanon auf 1 Mol.-Gew. 4.4'-Bis-methylhydrazino-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2]_2$ in essigsaurer, etwas verd. Schwefelsäure enthaltender Lösung entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (v. BRAUN, *B.* **41**, 2604). Cyclohexanon liefert bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen nach GRIGNARD tertiäre Alkohole der Formel $H_2C<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>C(OH) \cdot R$ (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1321; *Bl.* [3] **33**, 74; *A. ch.* [8] **10**, 542); bei der Einw. von Isopropyl-, Isobutyl-, sek.-Octyl- oder Cyclohexyl-magnesiumhalogeniden entstehen neben den Alkylcyclohexanolen unter Entwicklung von Alkylenen bezw. Cyclohexen beträchtliche Mengen Cyclohexanol (S., M., *C. r.* **141**, 299). Erwärmt man Cyclohexanon mit Isatin und wäßr.-alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade, so entsteht 1.2.3.4-Tetrahydroacridin-carbonsäure-(9) (Bo., R.).

$$\left[H_2C<\substack{CH_2-C-N(CH_3)-C_6H_3-\\CH_2-C\text{=====}}\right]_2 CH_2.$$

Pharmakologische und physiologische Wirkung des Cyclohexanons: JACOBJ, *C.* **1903** I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *A. Pth.* **50**, 202.

Anwendung von Cyclohexanon als Campherersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid: RASCHIG, D. R. P. 174914; *C.* **1906** II, 1702.

Verbindung $C_{14}H_{20}O_5N_2$. *B.* Entsteht neben [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäureäthylester bei der Kondensation von Cyclohexanon und Cyanessigester durch Natriumäthylat (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1957). — Krystalle (aus Wasser). Ist eine einbasische Säure. — Zerfällt beim Kochen mit Na_2CO_3 in [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure und Cyanessigester.

Oxim des Cyclohexanons, Cyclohexanoxim $C_6H_{11}ON = C_6H_{10}:N \cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon, 1,5 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ auf dem Wasserbade (BAEYER, *A.* **278**, 102). Aus dem Kaliumsalz des Nitrocyclohexans durch Einw. von $SnCl_2$ und starker Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **30**, 962; *C.* **1899** I, 597). — Sechsseitige Prismen (aus Ligroin). F: 88° (B.), 89,5—90,5° (K.). Kp: 206—210° (K.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (B.). — Lagert sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das Lactam der ε-Amino-capronsäure um (WALLACH, *A.* **312**, 187).

Azin des Cyclohexanons, Di-cyclohexyliden-hydrazin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_{10}:N \cdot N:C_6H_{10}$. *B.* Aus Cyclohexanon und Hydrazinhydrat (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 66). — F: 35°. Kp_{25}: 165°.

Semicarbazon des Cyclohexanons $C_7H_{13}ON_3 = C_6H_{10}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 166° bis 167° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

2-Chlor-cyclohexanon-(1) $C_6H_9OCl = H_2C<\substack{CH_2 \cdot CHCl\\CH_2-CH_2}>CO$. *B.* Durch Chlorieren von Cyclohexanol (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1086) oder Cyclohexanon (B., CH.; KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 487) in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser bei 25—30°. — Krystalle. F: 23° (B., CH.; K., G.). Kp_{10}: 82—83° (B., CH.); Kp_{13}: 82° (K., G.). — Geht unter dem Einfluß von verd. Alkalien (B., CH.) oder siedender konz. K_2CO_3-Lösung (B., CH.; K., G.) in Cyclohexanol-(2)-on-(1) über. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig oder mit Anilin in Äther entsteht Cyclohexen-(1)-on-(3) (K., G.). Bei der Einw. von Alkylmagnesiumverbindungen entstehen α-alkylierte Cyclohexanone, z. B. mit Methylmagnesiumhalogenid 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (B., CH.). — 2-Chlor-cyclohexanon-(1) reizt die Schleimhäute (K., G.).

3-Chlor-cyclohexanon-(1) $C_6H_9OCl = H_2C<\substack{CHCl \cdot CH_2\\CH_2-CH_2}>CO$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-on-(3) in trocknem Äther mit Chlorwasserstoff (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 503). — Fast farbloses Öl. Kp_{14}: 91—92°.

2-Brom-cyclohexanon-(1) $C_6H_9OBr = H_2C<\substack{CH_2 \cdot CHBr\\CH_2-CH_2}>CO$. *B.* Durch Einw. von 2 At.-Gew. Bromdampf auf Cyclohexanon in Gegenwart von $CaCO_3$ und Wasser (KÖTZ, *A.* **358**, 195), am besten bei 25—30° im Sonnenlicht (K., GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 487). Analog aus Cyclohexanol mit 4 At.-Gew. Brom (K.). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 89—90° (K.). — Spaltet an der Luft HBr ab (K.). Liefert beim Kochen mit Äther und Anilin (K.; K., G.) oder mit Natriumacetat und Eisessig (K., G.) Cyclohexen-(1)-on-(3).

Tetrabromcyclohexanon $C_6H_6OBr_4$. *B.* Durch Einw. von 6 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. gut abgekühltes Cyclohexanon (WALLACH, *C.* **1905** II, 676; *A.* **343**, 41). — Farblose Tafeln (aus Essigester). F: 119—120°. — Liefert beim Erhitzen auf 120—130°

2.6-Dibrom-phenol, vor beendeter HBr-Entwicklung jedoch Tribromcyclohexenon $C_6H_5OBr_3$ und eine wahrscheinlich höher molekulare Verbindung (F: 189—193°).

2. ***1-Methyl-cyclopentanon-(2)*** $C_6H_{10}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$. *B.* 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester wird mit Salzsäure gekocht (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022). Durch Erhitzen der α-Methyl-adipinsäure mit Acetylchlorid (MONTEMARTINI, *R. A. L.* [5] **5** II, 228) oder Essigsäureanhydrid (M.; BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779) und Zersetzung des entstandenen α-Methyl-adipinsäure-anhydrids bei ca. 220°. Durch Destillation von α-Methyl-adipinsäure mit Kalk (M.). Beim Kochen von 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester oder von 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) mit verd. Schwefelsäure (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 703, 712). Durch Spaltung von Campherphoron $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—CO \\ H_2C—CH_2 \end{matrix}\!\!>C:C(CH_3)_2$ mit schmelzendem Ätzkali (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 322)[1]. Entsteht deshalb auch beim Destillieren eines Gemisches von camphersaurem Calcium und Natronkalk (es ist vorteilhaft, das Gemisch vor der Destillation nicht zu trocknen) (W., C., *A.* **331**, 321)[1]. Zur Reinigung stellt man das Semicarbazon dar, erwärmt 30 g desselben, gelinde mit 40 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und bringt das Keton durch Eintragen von wasserfreiem Natriumsulfat zur Abscheidung (W., C.). — Flüssig. Kp: 139° (BOU.; BL.); 140—141° (W., C.). D: 0,917 (W., C.). Ziemlich löslich in Wasser (W., C.). n_D^{20}: 1,4348 (W., C.). — Durch Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung oder mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung entsteht γ-Acetyl-buttersäure (W., C., *A.* **331**, 324). Liefert mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat Campherphoron (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **23**, 162). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu 1-Methyl-3-benzyliden-cyclopentanon-(2) (SPERANSKI, Ж. **34**, 14; *C.* **1902** I, 1221; vgl. indessen W., *C.* **1908** I, 639).

Oxim, 1-Methyl-cyclopentanoxim-(2) $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot C_5H_7:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{18}: 100—102° (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 325); Kp_{22}: 103° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022).

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (MONTEMARTINI, *R. A. L.* [5] **5** II, 231), 174—176° (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 322; BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 704), 184° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022). Schwer löslich in Äther (BOU.).

1.5-Dibrom-1-methyl-cyclopentanoxim-(2) $C_6H_9ONBr_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH) \\ H_2C——CHBr \end{matrix}\!\!>CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopenten-(1)-oxim-(5) und Brom in Chloroform (LOOFT, *A.* **275**, 374). — Krystalle (aus Petroläther). F: 99°. Explodiert oberhalb 100°. Unbeständig.

3. ***1-Methyl-cyclopentanon-(3)*** $C_6H_{10}O = \begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Destillation von 1 Tl. d-β-Methyl-adipinsäure mit 2 Tln. Natronkalk (SEMMLER, *B.* **25**, 3517) oder mit 3 Tln. Ätzkalk (ZELINSKY, *B.* **35**, 2489; vgl. auch MARKOWNIKOW, Ж. **31**, 223; *C.* **1899** I, 1211). Durch mehrstündiges Erhitzen von β-Methyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillieren des entstandenen β-Methyl-adipinsäure-anhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). Durch Oxydation einer essigsauren Lösung von rechtsdrehendem 3-Methyl-1-methylen-cyclopentan mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. Schwefelsäure (Z., *B.* **34**, 3950). — Nach Campherphoron riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 42,5—44°; Kp: 141—143° (S.); Kp: 143° (BL.); Kp_{729}: 144,2° (korr.) (Z.); Kp_{742}: 143,5° (M.). D_0^0: 0,9314; D_0^{20}: 0,9144 (M.). D_4^{19}: 0,9140 (Z.); D^{20}: 0,9042 (S.). Leicht löslich in Wasser (M.). n_D^{19}: 1,4340 (Z.). $[\alpha]_D$: +135,9° (Z.); $[\alpha]_D^{18}$: +132,96° (WALLACH, *A.* **332**, 349); $[\alpha]_D^{15,6}$: +124,2° (in Alkohol; p = 9,988) (WALL.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 840,7 Cal., bei konstantem Druck: 841,9 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — 1-Methyl-cyclopentanon-(3) geht in Gegenwart von Natriumäthylat in Methyl-[methyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon (S. 165) über (WALLACH, *B.* **29**, 2965). Kondensiert sich mit Aceton und Alkali zu 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(4), mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu 1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclopentanon-(3) (WALLACH, *B.* **29**, 1601). Kondensation mit anderen aromatischen Aldehyden in alkoh.-alkal. Lösung: WALLACH, *C.* **1908** I, 639. 1-Methyl-cyclopentanon-(3) liefert mit Kaliumcyanid und Salmiak ein Aminonitril, das beim Verseifen mit rauchender Salzsäure in 1-Amino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) übergeht (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1727; Ж. **38**, 728; *C.* **1907** I, 38). Beim Erwärmen von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit

---

[1]) Das so gewonnene Präparat könnte optisch aktiv gewesen sein.

Bromessigester und Zinkspänen entsteht der Ester der 1-Methyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(3) (WALL., *A.* **314**, 160).

Oxim, 1-Methyl-cyclopentanoxim-(3) $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot C_5H_7:N\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda entstehen zwei isomere Oxime, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin trennt; zuerst scheidet sich das α-Oxim aus (SEMMLER, *B.* **25**, 3518). Bei der Destillation des Gemisches der beiden Oxime mit P_2O_5 erhält man Methylpentensäurenitril (Bd. II, S. 442), 3-Methyl-pyridin und eine andere Base, deren Pikrat bei 165—166° schmilzt (WALLACH, *A.* **309**, 14).

α-Oxim. Nadeln. F: 87—89,5° (MARKOWNIKOW, Ж. **31**, 225; *C.* **1899** I, 1212), 91° bis 92,5° (WALLACH, *A.* **332**, 349). $[\alpha]_D^{18}$ (in 9,971%iger äther. Lösung): +51,05° (W.). — Liefert ein Benzoylderivat von F: 60—61° und $[\alpha]_D^{18}$: +29,77° (in 7,399%iger äther. Lösung) (W.). Lagert sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure in ein Methylpiperidon um (W., *A.* **312**, 183).

β-Oxim. Nadeln. F: 67—69° (M.), 60—68° (W., *A.* **332**, 349). $[\alpha]_D^{19}$ (in 8,54%iger äther. Lösung): +47,99° (W.). — Liefert ein Benzoylderivat von F: 60—61° und $[\alpha]_D^{9}$: +34,64° (in 5,683%iger äther. Lösung) (W.).

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 184° (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 780), 184—185° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

3.3-Bis-äthylsulfon-1-methyl-cyclopentan, „Methylcyclopentanonsulfonal" $C_{10}H_{20}O_4S_2 = \begin{matrix}(C_2H_5\cdot SO_2)_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation des aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Äthylmercaptan entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 110,5—111,5°.

4. ***Methylal-cyclopentan, Cyclopentylformaldehyd*** $C_6H_{10}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CHO$. *B.* Aus 1-Methylol-cyclopentanol-(1) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **347**, 326). — Durchdringend, im Geruch an Valeraldehyd erinnernde Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr stark zum Husten reizen. Ziemlich löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = C_5H_9\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 123—124° (W., *A.* **347**, 326).

5. ***Äthylon-cyclobutan, Methyl-cyclobutyl-keton*** $C_6H_{10}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von cyclobutancarbonsaurem Calcium (Syst. No. 893) mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **51**, 237). Aus Cyclobutancarbonsäurechlorid und Zinkdimethyl (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 47). Aus Cyclobutancarbonsäureamid durch Methylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2432). — Nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp_{738}: 134° (P., S.); Kp_{750}: 136—136,5° (Z., G.). D_4^4: 0,9160; D_{15}^{15}: 0,9065; D_{25}^{25}: 0,9028; D_{25}^{25}: 0,8994 (P., S.); D_4^{10}: 0,9112; D_4^{20}: 0,9020 (Z., G.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (P., S.). $n_D^{19,8}$: 1,4322 (Z., G.). Magnetische Rotation: P., S. — Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entsteht Methyl-cyclobutyl-carbinol (Bd. VI, S. 9) (P., S.; Z., G.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Oxim, Methyl-cyclobutyl-ketoxim $C_6H_{11}ON = C_4H_7\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen (aus Wasser). F: 60—61°; Kp: 194—195°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und heißem Wasser (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 50).

Semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = C_4H_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 148—149° (korr.) (ZELINSKY, GUTT, *B.* **41**, 2432).

6. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclopropan, Äthyl-cyclopropyl-keton*** $C_6H_{10}O = \begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Cyclopropylcyanid mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 187). Analog aus γ-Brom-buttersäure-nitril, neben Äthyl-amyl-keton (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 238). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{767}: 132—133°; D^{20}: 0,9152; n_D^{20}: 1,42931 (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 188). — Wird durch Natrium und Alkohol zu Äthyl-cyclopropyl-carbinol reduziert (B., *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 188).

4. Oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. ***Cycloheptanon, Ketoheptamethylen, Suberon*** $C_7H_{12}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$.

B. Bei der Destillation von Korksäure mit Kalk (BOUSSINGAULT, *A.* **19**, 308; TILLEY, *A.* **39**, 166; DALE, SCHORLEMMER, *A.* **199**, 147). Durch Erhitzen von Korksäure mit Essigsäureanhydrid und langsame Destillation des entstandenen Korksäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 779). Aus Korksäurediäthylester entsteht durch Einw. von Natriumäthylat ein Ester, der durch Kochen mit verd. Schwefelsäure Suberon liefert (DIECKMANN, *A.* **317**, 49). Aus Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1) beim Erhitzen mit PbO_2 (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2507). — *Darst.* Man destilliert innerhalb $1-1^1/_2$ Stdn. kleine Portionen eines mit wenig Wasser angefeuchteten Gemenges aus 100 g Korksäure und 75 g frisch gelöschtem Kalkpulver (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 367; *J. pr.* [2] **49**, 412). Man unterwirft korksaures Calcium in kleinen Mengen (15 g) der trocknen Destillation und reinigt die Fraktion 170—190° des Destillats durch Übertreiben mit Wasserdampf; Ausbeute: 34% der Theorie (WISLICENUS, MAGER, *A.* **275**, 357). Man reinigt durch Überführung in das Oxim (MARK.) oder die Disulfitverbindung (W., M.).

Nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch krystallinisch (WALLACH, *A.* **353**, 331). Kp_{742}: 178,5° (korr.) (MARK.); Kp: 178,5—179,5° (korr.) (WI.), 180° (WALL.), 179—181° (korr.) (DA., SCH.). D_0^0: 0,9685 (MARK.); D^{21}: 0,9500 (WALL.). Fast unlöslich in Wasser (MARK.; WI.). n_D^{21}: 1,4604 (WALL.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1000,4 Cal. (STOHMANN, Ж. **27**, 291), 1005,1 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 716, 722; *C.* **1902** I, 161); bei konstantem Druck: 1006,6 Cal. (SU.). — Cycloheptanon wird durch Salpetersäure zu Pimelinsäure oxydiert (DALE, SCHORLEMMER, *A.* **199**, 147; WISLICENUS, MAGER, *A.* **275**, 359; MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 555). Beim Eintropfen von Suberon in eine abgekühlte Mischung von Kaliumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und Alkohol entstehen Heptanol-(7)-säure-(1)-äthylester und polymeres Suberonsuperoxyd (s. u.) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 863). Cycloheptanon wird in siedender alkoh. Lösung durch Natrium zu Cycloheptanol (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 369; *J. pr.* [2] **49**, 415; WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 218) und 1.1'-Dioxy-dicycloheptyl (MARK., Ж. **27**, 286; *A.* **327**, 62) reduziert. Die beste Ausbeute an 1.1'-Dioxy-dicycloheptyl erhält man durch Einw. von Natrium auf eine äther. Lösung von Cycloheptanon in Gegenwart von Wasser (MARK., Ж. **27**, 286; *B.* **29** Ref., 89). PCl_5 erzeugt mit Cycloheptanon ein (nicht rein erhaltenes) bei 171° siedendes Chlorid $C_7H_{11}Cl$ und andere Chlorderivate (MARK., Ж. **25**, 368; *J. pr.* [2] **49**, 414). Cycloheptanon verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisierten Verbindung (WISLICENUS, MAGER; MARK., *J. pr.* [2] **49**, 414). Geschwindigkeit der Reaktion von Cycloheptanon mit Kaliumdisulfit: PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **341**, 164. Geschwindigkeit der Reaktion mit Hydroxylamin: P.-K., KANTSCHEW, *B.* **39**, 1454. — Cycloheptanon vereinigt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (WALL., *B.* **29**, 1600) oder von verd. wäßr.-alkoh. Natronlauge (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263) zu Dibenzalsuberon. Analoge Kondensationen mit 2 Mol.-Gew. anderer aromatischer Aldehyde in alkoh.-alkal. Lösung: WALL., *C.* **1908** I, 639. Nascente Blausäure verbindet sich mit Cycloheptanon leicht zu Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril (SPIEGEL, *Soc.* **39**, 540; *A.* **211**, 118; vgl. auch BUCHNER, *B.* **30**, 1949). Cycloheptanon liefert bei anhaltendem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 175° in schlechter Ausbeute den Essigsäureester des Cyclohepten-(1)-ols-(1) (Bd. VI, S. 49) (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 573). Beim Erwärmen von Cycloheptanon mit Bromessigsäuremethylester und Zinkspänen entsteht der Methylester der Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1) (WALLACH, *A.* **314**, 156). Geschwindigkeit der Reaktion von Cycloheptanon mit Phenylhydrazin: PETRENKO-KRITSCHENKO, KONSCHIN, Ж. **35**, 405; *C.* **1903** II, 491; P.-K., *A.* **341**, 154.

Pharmakologische und physiologische Wirkung des Cycloheptanons: JACOBJ, *C.* **1903** I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *A. Pth.* **50**, 203.

Polymeres Suberonsuperoxyd $(C_7H_{12}O_2)_x$. *B.* Man versetzt ein abgekühltes Gemisch von Kaliumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und Alkohol tropfenweise mit Suberon (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 862). — Blätter (aus Äther). F: 99—100°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — Verpufft mit konz. Schwefelsäure. Beständig gegen Kaliumjodid und gegen heiße Natronlauge.

Oxim des Cycloheptanons, Cycloheptanoxim, Suberoxim $C_7H_{13}ON = C_7H_{12}:N\cdot OH$. *B.* Aus Cycloheptanon, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (MARKOWNIKOW, Ж. **25**, 373; *J. pr.* [2] **49**, 418; vgl. NÄGELI, *B.* **16**, 497). — Vierseitige Prismen. F: 23,3°; Kp_{751}: 230°; D_{20}^{20}: 1,0228 (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (M.). — Zerfällt an feuchter Luft in Suberon und NH_3 (M.). Beim Erhitzen mit Eisessig und H_2SO_4 (WALLACH, *A.* **309**, 19) oder mit mäßig konz. Schwefelsäure (W.,

A. **312**, 205) entsteht Suberonisoxim $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3179). — Das Hydrochlorid schmilzt, rasch erhitzt, bei 145° unter Zersetzung (M.).

Semicarbazon des Cycloheptanons, Suberonsemicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_7H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163—164° (WALLACH, *A.* **289, 346**; ZELINSKY, *B.* **30**, 1541), 163—163,5° (GUTT, *B.* **40**, 2069, 5582).

1.1-Bis-äthylsulfon-cycloheptan, „Cycloheptanonsulfonal" $C_{11}H_{22}O_4S_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation des aus Suberon und Äthylmercaptan entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — Sternförmige Krystalle (aus Wasser), derbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 136—138°.

2. ***1-Methyl-cyclohexanon-(2)*** $C_7H_{12}O = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CH_3$ (vgl. No. 6). *B.* Beim Destillieren von α-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 695) mit Ätzkalk (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* **29**, 731). Aus α-Methyl-pimelinsäure-diäthylester durch Kondensation mittels Natriums und Verseifung des Kondensationsproduktes [3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester] mit kochender verd. Schwefelsäure (DIECKMANN, *A.* **317**, 109). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Chromsäure (WALLACH, FRANKE, *A.* **329**, 376; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 550). Durch Überleiten der Dämpfe von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) über Kupfer bei 300° (SA., M.). Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) und Methylmagnesiumhalogenid (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087). Aus 2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) durch Lösen in konz. Schwefelsäure (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1080). Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), die aus ihrem Ester durch vorsichtige Verseifung gewonnen wird, in wäßr. Lösung beim Erwärmen (DIECKMANN, *A.* **317**, 107). — Flüssigkeit von schwach pfefferminzartigem Geruch. Kp_{720}: 160—161° (DIE.); Kp_{770}: 164—165° (KAY, PE.), 165—166° (Z., G.); Kp: 162—163° (korr.) (SAB., M.), 165° (WALL., F.), 164—165° (WALL., *A.* **346**, 250). D_0^0: 0,9441; D_4^{13}: 0,935 (SA., M.); D_4^{18}: 0,9246 (Z., G.); D^{20}: 0,926 (WALL., *A.* **346**, 250); $D^{21,5}$: 0,923 (WALL., F.). n_D^{13}: 1,454 (SA., M.); n_D^{20}: 1,4493 (WALL., *A.* **346**, 250); $n_D^{21,5}$: 1,4461 (WALL., F.). — 1-Methyl-cyclohexanon-(2) liefert bei der Belichtung in wäßr.-alkoh. Lösung Önanthsäure und Hepten-(2)-al-(7) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 182; *B.* **41**, 1074). Läßt sich mit Chromsäure und H_2SO_4 zu δ-Acetyl-valeriansäure oxydieren (WALL., F.). Wird durch Natrium und feuchten Äther zu 1-Methyl-cyclohexanol-(2) reduziert (Z., G.; WALL., *A.* **359**, 307). 1-Methyl-cyclohexanon-(2) ist im Gegensatz zu seinen Isomeren in konz. Salzsäure unverändert löslich (WALL., *A.* **346**, 250). Bildet mit Brom in der Kälte im Sonnenlicht ein Tetrabromderivat $C_7H_8OBr_4$ (s. u.) (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, **116**). Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Ätzkali im Autoklaven auf 180—190° neben neutralen Produkten hochmolekulare Säuren, deren einfachste der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_2$ (Syst. No. 894) entspricht (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 102). 1-Methyl-cyclohexanon-(2) kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkal. Lösung zu einem hellgelben Öl (Monobenzylidenverbindung ?) (WALL., *A.* **346**, 250); Kondensation in alkal. Lösung mit aromatischen Aldehyden zu Dibenzylidenverbindungen gelingt nicht (WALL., *C.* **1908** I, 639). Bei anhaltendem Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetat des 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-ols-(2) (Bd. VI, S. 49) (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 569; vgl. MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 115). — Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zinkspänen und Dehydratation des Reaktionsprodukts entsteht α-[2-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-isobuttersäureäthylester $H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3) \\ CH_2 — CH_2 \end{matrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 894) (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 80). — Anwendung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) als Camphерersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid: RASCHIG, D. R. P. 174914; *C.* **1906** II, 1702.

Oxim, 1-Methyl-cyclohexanoxim-(2) $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot OH$. F: 43—44° (WALLACH, *A.* **329**, 376; **346**, 251). Kp_8: 108—109° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1533 Anm. 1). Lagert sich mit Schwefelsäure in das Lactam der ε-Amino-önanthsäure oder ε-Amino-α-methylcapronsäure (Syst. No. 3179) um (W., *A.* **346**, 251).

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 193—194° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541), 195° (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087), 191° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 351; *A. ch.* [8] **10**, 551).

Tetrabrom-1-methyl-cyclohexanon-(2) $C_7H_8OBr_4$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Brom in der Kälte im Sonnenlicht (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 116). — Nadeln (aus Alkohol

oder Benzol). F: 76° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. Wenig beständig, verliert leicht Brom.

3. ***1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_7H_{12}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_9O$. *V.* Im äther. Öl von Hedeoma pulegioides Pers. (BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 879). — *B.* Beim Kochen von Pulegon $(CH_3)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$ mit wasserfreier Ameisensäure (WALLACH, *A.* **289**, 338; vgl. KLAGES, *B.* **32**, 2567). Beim Erhitzen von Pulegon mit Wasser auf 250° (WALL.). Aus linksdrehendem Isopulegon (α-Isopulegon) (S. 85) durch Kochen mit Ameisensäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 23). Beim Kochen des Oxims (F: 120—121°) des linksdrehenden Isopulegons (S. 85) mit verd. alkoh. Schwefelsäure (T., SCH., *B.* **29**, 917). Aus Pulegonhydrobromid durch Kochen mit Bleihydroxyd und Alkohol (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3368). — *Darst.* Man erhitzt 100 g Pulegon mit 80 g Wasser im Autoklaven auf 250° (WALL., *A.* **289**, 340; vgl. *B.* **32**, 3338). Man gießt das noch heiße Gemisch von 50 g konz. Schwefelsäure mit 10 g Wasser auf einmal unter Schütteln zu 50 g Pulegon, verdünnt nach höchstens 1 Minute mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf; das übergegangene Öl wird nochmals mit Wasserdampf destilliert und durch Rektifikation von Aceton und Pulegon befreit (ZELINSKY, *B.* **30**, 1532; vgl. WALL., *B.* **32**, 3338; KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **61**, 480 Anm. 6).

Kp: 169° (WALL., *A.* **289**, 338); Kp_{743}: 168,5—169° (Z.); Kp_{759}: 168,5—169° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **61**, 480). D_4^{18}: 0,9111 (Z.); D_{20}^{20}: 0,9129; D_4^{20}: 0,8961 (K., SCHI.); D^{20}: 0,9071 (aus Pulegon), 0,9115 (aus Isopulegon) (T., SCHM., *B.* **30**, 23); D^{21}: 0,915 (WALL., *A.* **289**, 339). n_D: 1,44305 (aus Isopulegon), 1,44174 (aus Pulegon) (T., SCHM.). n_D^{20}: 1,44777 (K., SCHI.); n_D^{21}: 1,4456 (WALL., *A.* **289**, 339). α: +5° 43′ (l = 5 cm) (Z.); $[\alpha]_D$: +12,4° (K., SCHI.); $[\alpha]_D^{15}$: +13,38° (WALL., *A.* **332**, 337). $[\alpha]_D$ in verschiedenen Solvenzien: WALL., KEMPE, *A.* **332**, 338. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1003,4 Cal., bei konstantem Druck: 1004,9 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 715, 722; *C.* **1902** I, 161).

1-Methyl-cyclohexanon-(3) liefert bei der Oxydation mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) bei 60—70° (akt.?) α-Methyl-adipinsäure (Bd. II, S. 672), d-β-Methyl-adipinsäure (Bd. II, S. 673), Methylbernsteinsäure (Bd. II, S. 637) und andere Säuren (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 381; *C.* **1903** II, 289; *A.* **336**, 300; vgl. MARK., *B.* **33**, 1909; BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **25**, 443; SPERANSKI, Ж. **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221). Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht d-β-Methyl-adipinsäure (WALLACH, *A.* **289**, 344; *B.* **32**, 3339; SPER.). Beim Eintragen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in ein abgekühltes Gemisch aus Kaliumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und Alkohol entsteht der ε-Oxy-β oder δ-methyl-n-capronsäure-äthylester (Bd. III, S. 346) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 861). Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **289**, 342) oder mit Natrium in feuchtem Äther (ZELINSKY, *B.* **30**, 1534; TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 851) wird linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 12) erhalten; daneben entsteht in äther. Lösung 1.1′-Dioxy-3.3′-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1′) (WALL., *C.* **1898** I, 574). Beim Bromieren von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) erhielten ZELINSKY, ROSHDESTWENSKI (*B.* **35**, 2695) ein linksdrehendes 2 oder 4-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(3). In Eisessig oder Chloroform liefert 1-Methyl-cyclohexanon-(3) nach WALLACH (*B.* **32**, 3340; vgl. auch KLAGES, *B.* **32**, 2567) mit 1 Mol.-Gew. Brom das Monobromderivat eines 1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanons-(3) $C_{14}H_{23}OBr$ (S. 143), mit 3 Mol.-Gew. Brom eine flüssige Verbindung $C_7H_9OBr_3$, die sich durch Natronlauge in ein Brom-m-kresol verwandeln läßt. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in 1-Methyl-cyclohexanon-(3) entstehen die Derivate $C_{14}H_{23}OCl$ bezw. $C_{14}H_{23}OBr$ eines 1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanons-(3) (S. 143) (WALLACH, *B.* **29**, 1595); das Keton $C_{14}H_{23}OCl$ entsteht auch schon beim Schütteln mit konz. wäßr. Salzsäure (WALL., *B.* **32**, 3338). 1-Methyl-cyclohexanon-(3) liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge Ätzkali auf 180—190° neben anderen Produkten eine Säure $C_{14}H_{24}O_2$ (Syst. No. 894) und eine Säure $C_{21}H_{34}O_2$ (Syst. No. 946) (WALLACH, BEHNKE, *A.* **369**, 102). Reagiert in Äther mit Natrium (WALLACH, *B.* **29**, 2959) oder Natriumamid (HALLER, *C. r.* **140**, 127) unter Bildung einer Natriumverbindung, die bei Behandlung mit Alkyljodid 1-Methyl-4-alkyl-cyclohexanon-(3) liefert (H., *C. r.* **140**, 127; H., MARTINE, *C. r.* **140**, 130; vgl. WALL., *B.* **29**, 2959). Durch Selbstkondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3) (S. 171) neben höheren Kondensationsprodukten (WALLACH, *B.* **29**, 2966). Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natriumalkoholaten und den zugehörigen Alkoholen auf 215—225° erhält man neben linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3) das entsprechende 1-Methyl-4-alkyl-cyclohexanol-(3) und höhere Kondensationsprodukte (HALLER, MARCH, *C. r.* **140**, 474; *Bl.* [3] **33**, 696); mit Natriumbenzylat unter den gleichen Bedingungen entsteht auch 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanol-(3) (H., MARCH, *C. r.* **140**, 625; *Bl.* [3] **33**,

706). Läßt man 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Aceton und Natriumäthylatlösung stehen, so erhält man ein Keton $C_{10}H_{16}O$ („synthetisches Pulegon") (S. 86) und höhere Kondensationsprodukte, z. B. eine im Vakuum bei 179—183° siedende Verbindung $C_{13}H_{20}O$ (WALL., *B.* **29**, 2959; *A.* **300**, 268). Benzaldehyd vereinigt sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zu linksdrehendem 1-Methyl-4-benzyliden-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclohexanon-(3) (WALL., *B.* **29**, 1596; TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 302) und 1-Methyl-4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(3) (?) (T.). Weitere Kondensationen mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde in alkoh.-alkal. Lösung: WALLACH, *C.* **1908** I, 639. Kondensation mit o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von überschüssiger (98%iger oder wasserfreier) Ameisensäure führt zu 1-Methyl-2.4-bis-[2-nitro-benzyliden]-cyclohexanon-(3) (WALL., *C.* **1908** I, 639. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) liefert beim Erhitzen mit Ammoniumformiat in Gegenwart freier Ameisensäure oder Essigsäure auf 120—130° Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin [als Gemisch aktiver Diastereoisomerer (vgl. WALL., *A.* **346**, 260)], beim Erhitzen mit ameisensaurem 3-Amino-1-methyl-cyclohexan und Ameisensäure auf 150° das gleiche Basengemisch, beim Erhitzen mit ameisensaurem Amylamin und wasserfreier Ameisensäure auf 150° Amyl-[3-methyl-cyclohexyl]-amin und beim Erhitzen mit ameisensaurem Benzylamin in Gegenwart freier Ameisensäure auf 150° [3-Methyl-cyclohexyl]-benzyl-amin (WALL., *A.* **343**, 64). 1-Methyl-cyclohexanon-(3) reagiert mit Amylformiat und Natrium in Äther unter Bildung von 4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 119862; *C.* **1901** I, 1024; WALL., STEINDORFF, *A.* **329**, 119). Vereinigt sich mit Bromessigester in Gegenwart von Zink (WALLACH, *A.* **314**, 151) oder Magnesium (ZELINSKY, GUTT, *B.* **35**, 2141) oder mit Jodessigester in Gegenwart von Zink (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 599) zu Produkten, die bei der Zersetzung mit verd. Säuren 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester liefern. Weitere Kondensationen mit α-Halogen-fettsäureestern: WALLACH, *A.* **360**, 51. Bei der Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Oxalester durch Natriumäthylat in Alkohol oder durch Natrium in Ligroin entsteht [2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-glyoxylsäure-äthylester (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 314). Beim Behandeln von 2 Mol.-Gew. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 1 Mol.-Gew. 4.4'-Bis-methylhydrazino-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$ in essigsaurer, etwas verd. Schwefelsäure enthaltender Lösung entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (v. BRAUN, *B.* **41**, 2606). Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther erzeugt neben größeren Mengen eines Kohlenwasserstoffs (Kp_{14}: 152—153°) m-Menthanol-(3) (Bd. VI, S. 25) (ZELINSKY, *B.* **34**, 2881).

$$\left[\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\overset{CH_2}{\diagup\diagdown}C\overset{N(CH_3)}{\diagup}\!\!-\!C_6H_4- \\ H_2C\underset{CH_2}{\diagdown\diagup}C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\diagup \end{array}\right]_2 CH_2$$

Physiologische Wirkung: MARTIUS, *C.* **1899** II, 1031.

Oxim des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3), linksdrehendes 1-Methyl-cyclohexanoxim-(3) $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot OH$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Oximierung (WALLACH, *A.* **289**, 339). Aus den beiden diastereoisomeren Benzoyloximen des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) durch Verseifung (W., *A.* **332**, 338, 342). — Krystalle. F: 43—44° (W., *A.* **289**, 339). Kp_8: 110°; Kp: 216—217° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1533). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol (W., *A.* **289**, 339). Sublimiert schon bei Zimmertemperatur (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 917). $[\alpha]_D^{18}$: —42,07° (in 9,977%iger methylalkoholischer Lösung) (W., HÜTTNER, *A.* **332**, 338). — Liefert bei der Benzoylierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode zwei diastereoisomere Benzoyloxime $CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929) (W., *A.* **332**, 337). Beim Erwärmen des Oxims mit PCl_5 oder mit Eisessig und Schwefelsäure (W., *A.* **309**, 2), besser mit wäßr. Schwefelsäure (1 Vol. Säure + $^1/_5$ Vol. Wasser) entstehen die Lactame $C_7H_{13}ON$ (Syst. No. 3179) der ε-Amino-δ-methyl-n-capronsäure und der ε-Amino-β-methyl-n-capronsäure (W., *A.* **312**, 191). Beim Behandeln des Oxims mit P_2O_5 erhält man in energischer Reaktion einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} (?), Toluol, Dihydrotoluol, ein Nitril $C_6H_{11}\cdot CN$ (Bd. II, S. 447) und ein Dimethylpyridin (Syst. No. 3053) (W., *A.* **309**, 6).

Azin des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3), linksdrehendes Bis-[3-methyl-cyclohexyliden]-hydrazin $C_{14}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot N:C_6H_9\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Hydrazinhydrat (KISHNER, Ж. **39**, 1241; *C.* **1908** I, 1177). — Gelbliches Öl. Kp_{124}: 230°; Kp_{100}: 220°; Kp_{30}: 187°. α: —51,22° (l = 1 dm). In verd. Salzsäure leicht löslich. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das [3-Methyl-cyclohexyl]-hydrazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Syst. No. 1942).

Semioxamazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_9H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen molekularer Mengen von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Semioxamazid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 593). — Nädelchen (aus Ätheralkohol). F: 153—154°. Ziemlich schwer löslich. Wird von heißem Wasser zersetzt.

Semicarbazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclo-

hexanon-(3) mit Semicarbazidlösung (WALLACH, *A.* **289**, 339). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 180° (W.), 178° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 24). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin das Phenylsemicarbazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (Syst. No. 1632) (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3181).

Linksdrehendes 2 oder 4-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_8BrO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3), neben anderen Produkten (ZELINSKY, ROSHDESTWENSKI, *B.* **35**, 2695). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83—85°. Kp_{12}: 106—107°. $[\alpha]_D$: —47,9° (in Toluol). — Gibt mit konz. wäßr. Kalilauge 1-Methyl-cyclohexanol-(2 oder 4)-on-(3).

3.3-Bis-äthylsulfon-1-methyl-cyclohexan, „Methylcyclohexanonsulfonal" $C_{11}H_{22}O_4S_2 = H_2C<\frac{C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation des aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Äthylmercaptan entstehenden Mercaptols mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, BORSCHE, *B.* **31**, 339). — F: 104—105°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) ***Inaktives 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_7H_{12}O = H_2C<\frac{CO \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$ (vgl. No. 5 und 6). *B.* Durch trockne Destillation der β-Methyl-pimelinsäure mit Ätzkalk (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 181). Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 13) durch Oxydation mit BECKMANNscher Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 154, 178) oder durch Überleiten über Kupfer bei 300° (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 554). Durch Reduktion von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 54—55) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumsol (RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2927). Man behandelt 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) in Eisessig erst mit Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub (KN., *A.* **297**, 183). Aus 3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1053) beim Lösen in konz. Schwefelsäure (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1103). — Schwach nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 169° (P., T.); Kp_{760}: 169—170° (korr.) (KN.); Kp_{765}: 169° (korr.) (S., M.); Kp: 162—164° (E., E.). D_0^0: 0,9406; D_4^{14}: 0,930 (S., M.); $D_4^{19,3}$: 0,9213 (KN.). n_D^{14}: 1,454 (S., M.); $n_D^{19,3}$: 1,44174 (KN.). — Liefert bei der Belichtung in wäßr. Alkohol eine Methylhexansäure $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 344) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 17 I, 185; *B.* **41**, 1077). Kondensiert sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu 1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclohexanon-(3) (E., E., *A.* **295**, 182). Weitere Kondensationen mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde in alkoh.-alkal. Lösung: WALLACH, *C.* **1908** I, 639. Läßt man Benzaldehyd auf eine sehr verd. wäßr. Lösung des überschüssigen Ketons einwirken, so entsteht 1-Methyl-2 oder 4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(3) (WALL.). Mit Isopropylmagnesiumjodid in Äther liefert 1-Methyl-cyclohexanon-(3) das inakt. m-Menthanol-(3) (Bd. VI, S. 25) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1104).

Oxim des inakt. 1-Methyl-cyclohexanons-(3), inakt. 1-Methyl-cyclohexanoxim-(3) $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_9{:}N \cdot OH$. Öl (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 157). Vielleicht Gemisch von Syn- und Antiform (WALLACH, *A.* **332**, 347). — Liefert bei der Benzoylierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode zwei diastereoisomere Benzoyloxime $CH_3 \cdot C_6H_9{:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929) (W., *A.* **332**, 345).

Semicarbazon des inakt. 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_8H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 178—179° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 156), 182,5° (geringe Zers.) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 555), 191—192° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 182).

Inakt. 1.2-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{10}OBr_2 = H_2C<\frac{CO \cdot CHBr}{CH_2 \cdot CH_2}>CBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 54—55) und Brom (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 98). — Öl. — Sehr unbeständig. Zerfällt leicht in HBr und m-Kresol.

Inakt. 1-Nitroso-1-methyl-cyclohexanoxim-(3) $C_7H_{12}O_2N_2 = H_2C<\frac{C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}>C(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des 1-Hydroxylamino-1-methyl-cyclohexanoxims-(3) (Syst. No. 1938) mit gelbem Quecksilberoxyd in Methylalkohol (HARRIES, *B.* **35**, 1171). — Krystalle (aus verdunstendem Benzol). Schmilzt bei 106—108° zu einem blauen Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol mit blauer Farbe.

c) Derivat eines ***1-Methyl-cyclohexanons-(3)*** $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_9O$ ***von unbekanntem optischem Verhalten.***

4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{11}OCl = ClHC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Markownikow, Ж. 35, 1053; C. 1904 I, 1346; Stadnikow, Ж. 36, 488; C. 1904 II, 220. — B. Aus rechtsdrehendem 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 13) durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäuremischung bei gewöhnlicher Temperatur (M., St., Ж. 35, 396; A. 336, 319). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und starker Reizwirkung. Kp_{40}: 110—111° (St.). D_{15}^{15}: 1,106 (St.) — Reagiert nicht mit Semicarbazid (M., St.). Die Natriumdisulfitverbindung ist unbeständig (M., St.).

4. ***1-Methyl-cyclohexanon-(4)*** $C_7H_{12}O = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (vgl. No. 5 und 6). *B.* Durch Destillation der γ-Methyl-pimelinsäure mit Kalk (Einhorn, Ehret, A. 295, 186). Durch Überleiten der Dämpfe von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) über Kupfer bei 300° (Sabatier, Mailhe, C. r. 140, 352; A. ch. [8] 10, 557). Aus 4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) beim Eintragen von konz. Schwefelsäure bei —10° (Perkin, Soc. 89, 836). — Öl von pfefferminzähnlichem Geruch. Kp: 163—165° (E., E.), 169—171° (Wallach, A. 346, 251); Kp_{765}: 169,5° (korr.) (S., M.); Kp_{773}: 170° (P.). D_0^0: 0,9332; D_4^{19}: 0,9235 (S., M.); D^{20}: 0,914 (Wall.). n_D^{19}: 1,452 (S., M.); n_D^{20}: 1,44345 (Wall.). — 1-Methyl-cyclohexanon-(4) liefert bei der Belichtung in wäßr.-alkoh. Lösung 3-Methyl-hexansäure-(6) $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und einen Aldehyd $CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ (?) (Ciamician, Silber, R. A. L. [5] 17 I, 185; B. 41, 1078). Die Reduktion mit Natrium in Äther führt zu 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und 1.1'-Dioxy-4.4'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Wall., A. 359, 305). Bei 24-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit der doppelten Menge Ätzkali auf 180—190° erhält man neben anderen Produkten eine Säure $C_{14}H_{24}O_2$ (Syst. No. 894) und eine Säure $C_{21}H_{34}O_2$ (Syst. No. 946) (Wallach, Behnke, A. 369, 103). 1-Methyl-cyclohexanon-(4) löst sich in konz. Salzsäure unter Bildung eines öligen Kondensationsproduktes (Wallach, A. 346, 250). Gibt mit Isoamylnitrit und Acetylchlorid bei 0° 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-dioxim-(3.5) (Borsche, C. 1909 II, 1550). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf eine sehr verd. wäßr.-alkal. Lösung des überschüssigen Ketons entsteht 1-Methyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(4) (Wall., C. 1908 I, 638). 1-Methyl-cyclohexanon-(4) reagiert mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 1-Methyl-3.5-dibenzyliden-cyclohexanon-(4) (Wall., A. 346, 252). Weitere Kondensationen mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde in alkoh.-alkal. Lösung: Wall., C. 1908 I, 639. 1-Methyl-cyclohexanon-(4) kondensiert sich mit 2 Mol. o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von überschüssiger (98%iger oder wasserfreier) Ameisensäure zu 1-Methyl-3.5-bis-[2-nitro-benzyliden]-cyclohexanon-(4) (Wall., C. 1908 I, 638). Liefert mit Jodessigester oder Bromessigester und Magnesium in Benzol zwei stereoisomere [1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-essigsäureäthylester (Marckwald, Meth, B. 39, 1173); analog verläuft die Reaktion mit Bromessigsäuremethylester und Zink (Wall., Evans, A. 347, 344). Weitere Kondensationen mit α-Halogen-fettsäureestern s. bei Wallach, B. 39, 2504; A. 360, 52. Die Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit Cyanessigsäure oder Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin führt zu [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure $CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. deren Ester (Harding, Haworth, Perkin, Soc. 93, 1965). Mischt man eine Lösung von Natrium in Alkohol mit Cyanessigester und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man vorwiegend [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure neben wenig Ester; fügt man 1-Methyl-cyclohexanon-(4) zu einer heißen alkoh. Suspension von Natriumcyanessigester und kühlt rasch ab, so entsteht als Hauptprodukt der Ester der [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure neben geringen Mengen der freien Säure und einer Verbindung $C_{15}H_{20}O_4N_2$ (s. u.) (H., H., P.). Bei der Einw. von 2 Mol. 1-Methyl-cyclohexanon-(4) auf 1 Mol. 4.4'-Bis-methylhydrazino-diphenylmethan $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$ in essigsaurer, etwas verd. Schwefelsäure enthaltender Lösung entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (v. Braun, B. 41, 2606). 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Methylmagnesiumjodid reagieren unter Bildung von 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(1) (Sabatier, Mailhe, C. r. 141, 21; A. ch. [8] 10, 558). Bei der Einw. von Isopropyl-, Isobutyl- oder sek.-Octyl-magnesiumhalogeniden auf 1-Methyl-cyclohexanon-(4) nach Grignard entstehen neben Methyl-alkyl-cyclohexanolen unter Entwicklung von Alkylenen beträchtliche Mengen 1-Methyl-cyclohexanol-(4) (S., M., C. r. 141, 300).

$$\left[\begin{matrix}H_2C\!-\!CH_2\!-\!C\!-\!N(CH_3)\!-\!C_6H_3\!-\\ CH_3\cdot HC\!-\!CH_2\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\end{matrix}\right]_2 CH_2.$$

Verbindung $C_{15}H_{20}O_4N_2$. *B.* Neben [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigester beim Eintragen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in eine heiße alkoh. Suspension von Natriumcyanessigester (Harding, Haworth, Perkin, Soc. 93, 1965). — Nadeln (aus Benzol). F: 186°. — Beim Kochen mit Soda entsteht [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure.

Oxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(4), 1-Methyl-cyclohexanoxim-(4) $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot OH$. Wird nur sehr langsam fest und schmilzt dann bei 37—39°; Kp_{14}:

etwa 114°; sehr leicht löslich in Ligroin (WALLACH, *A.* **346**, 252). — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure neben einem in Äther unlöslichen Produkt das Lactam der ε-Amino-γ-methyl-n-capronsäure $CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3179).

Semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 197° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **140**, 352; *A. ch.* [8] **10**, 557), 199° (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 186).

1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) $C_7H_5OCl_7 = OC<\begin{smallmatrix}CCl_2\cdot CHCl\\ CCl_2\cdot CHCl\end{smallmatrix}>CCl\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von feuchtem Chlor auf salzsaures p-Toluidin in Eisessig (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 286). — Krystallisiert aus Eisessig in eisessighaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 75°, aus heißem Benzin in Prismen vom Schmelzpunkt 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am wenigsten löslich in Benzin. Riecht beim Erwärmen campherähnlich. — Macht in essigsaurer Lösung aus KI Jod frei. Wird von $SnCl_2$ zu 2.6-Dichlor-p-kresol (OH = 1) und 2.3.6-Trichlor-p-kresol reduziert. Wird durch Kaliumacetat in essigsaurer Lösung in 2.3.3.5.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) (S. 148) übergeführt.

5. Derivat eines ***1-Methyl-cyclohexanons-(3 oder 4)*** $C_7H_{12}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ oder $OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (vgl. No. 3b und 4).

1.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{10}OBr_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\text{---}CH_2\\ CH_2\cdot CHBr\end{smallmatrix}>CBr\cdot CH_3$ oder **1.2-Dibrom-1-methyl-cyclohexanon-(4)** $C_7H_{10}OBr_2 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CHBr\\ CH_2\text{---}CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BÉHAL, *Bl.* [3] **25**, 246. — *B.* Durch Bromieren von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4) (?) (S. 55) in CS_2-Lösung (BÉHAL, *C. r.* **126**, 46). — Krystalle. Leicht löslich in warmem Alkohol und Petroläther.

6. ***Keton*** $C_7H_{12}O$ ***aus Tropilen,*** höchstwahrscheinlich ein ***Methylcyclohexanon*** $CH_3\cdot C_6H_9O$ (vgl. No. 2—5). *B.* Durch Reduktion von Cyclohepten-(1)-on-(3) (Tropilen, S. 54) mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 252). — Farbloses, leicht bewegliches Öl. Kp: 169—170° (korr.). — Beständig gegen Permanganat.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 185—186° (langsam erhitzt); schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Methylalkohol (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 253).

7. ***Methylal-cyclohexan, Cyclohexylformaldehyd, Hexahydrobenzaldehyd*** $C_7H_{12}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CHO$. *B.* Aus 1-Brom-1-brommethyl-cyclohexan (Bd. V, S. 32) durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd (FAWORSKI, BORGMANN, *B.* **40**, 4867). Durch Oxydation von Hexahydrobenzylalkohol mit Chromsäuregemisch (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1049) oder mit Chromsäure in Eisessig (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 3051). Durch Überleiten von Hexahydrobenzylalkohol über Kupfer bei 250—300° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 537). Durch Kochen seines Diäthylacetals (S. 20) mit verd. Schwefelsäure (S., M.). Aus 1-Methylol-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 742) durch Einw. von verd. Schwefelsäure (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 331; F., BOR., *B.* **40**, 4867). Durch Einw. von Wasser auf das aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Diäthylformamid entstehende Produkt (BOU., *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327). Aus der Verbindung $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\underset{O}{\text{---}}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Destillation unter einem Druck von weniger als 30 mm (DARZENS, LEFÉBURE, *C. r.* **142**, 714; D., D. R. P. 174239; *C.* **1906** II, 1297). — Nach Bittermandelöl und höheren Fettaldehyden riechende Flüssigkeit. Kp: 157—158° (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 3051), 159° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1049), 161—163° (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 333); Kp_{755}: 155,5° (korr.) (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 537); Kp: 155—157°; Kp_{20}: 75—78° (DARZENS, LEFÉBURE, *C. r.* **142**, 714). D_0^4: 0,945 (BOU., *Bl.* [3] **29**, 1049); D^{19}: 0,9263 (W., I.). Ziemlich löslich in Wasser (W., I.). n_D^{19}: 1,4495 (W., I.). — Neigt sehr zur Polymerisation. Geht schon bei der Darstellung zum Teil in eine dimere ölige Modifikation (S. 20) über (W., I., *A.* **347**, 335). Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren (Z., G., *B.* **40**, 3052), rascher unter dem Einfluß von verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (W., I.), in Metahexahydrobenzaldehyd $(C_7H_{12}O)_3$ (Syst. No. 2952). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Hexahydrobenzaldehyd entsteht eine Verbindung $C_7H_{13}N$ (?) (S. 20) (W., I.). Hexahydrobenzaldehyd kondensiert sich in alkoh.-alkal. Lösung mit Cyclohexanon zu 1.3-Bis-hexahydrobenzyliden-cyclohexanon-(2) (W., I.). Beim Erwärmen von Hexahydrobenzaldehyd

mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 1788) (Z., G.). Hexahydrobenzaldehyd gibt mit Phenylhydrazin rötliche, unbeständige Prismen (W., I.).

Dimerer Hexahydrobenzaldehyd $(C_7H_{12}O)_2$ (?). *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des monomolekularen Aldehyds aus 1-Methylol-cyclohexanol-(1) und verd. Schwefelsäure (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 335). — Farbloses, schwach riechendes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl. Kp_{11}: 150—155°.

Metahexahydrobenzaldehyd $(C_7H_{12}O)_3$ s. Syst. No. 2952.

Verbindung $C_7H_{13}N$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von Hexahydrobenzaldehyd (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 334). — Prismen. F: 104—105° (Gasentw.).

Hexahydrobenzaldehyd-diäthylacetal $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Orthoameisensäureester und Cyclohexylmagnesiumchlorid (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**. 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 537). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{20}: 109—110°.

Hexahydrobenzaldoxim $C_7H_{13}ON = C_6H_{11}\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Petroläther). F: 90—91°; sehr leicht löslich (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 3051). — Hydrochlorid. F: 107—108° (Zers.).

Semicarbazon des Hexahydrobenzaldehyds $C_8H_{15}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 167—168° (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 333), 173—174° (ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 3051), 176° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1050). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (B.; W., I.); unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin (B.).

8. ***1-Äthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) mit 10%iger Schwefelsäure (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 713). — Öl. Kp_{756}: 149°. Löslich in 15 Tln. kaltem Wasser.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_2H_5\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 713).

9. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von $\alpha.\alpha$-Dimethyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und langsame Destillation des entstandenen Dimethyladipinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **142**, 1085; **144**, 1358; *Bl.* [4] **3**, 779, 781). — Bewegliche Flüssigkeit von starkem Campher- und Minzengeruch. Kp: 143°.

Oxim, 1.1-Dimethyl-cyclopentanoxim-(2) $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2C_5H_6:N\cdot OH$. F: 69° (BLANC, *C. r.* **144**, 1358; *Bl.* [4] **3**, 781).

10. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3)*** $C_7H_{12}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus $\beta.\beta$-dimethyl-adipinsaurem Kalk durch trockne Destillation (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 110). Durch Erhitzen von $\beta.\beta$-Dimethyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Dimethyladipinsäureanhydrids (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 779, 783). — Bewegliche, nach Campher, Menthon und Benzaldehyd riechende Flüssigkeit. Kp: 153° bis 154° (B.), 154—155° (W., SCH.).

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 174—175° (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 110), 178—179° (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 873). Ziemlich löslich in Methylalkohol (B.).

11. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

a) ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C_5H_6O$, ***dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist.*** *B.* Beim Destillieren von $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-adipinsäure (Gemisch der Diastereoisomeren (?), vgl. Bd. II, S. 699) mit 2 Tln. $Ca(OH)_2$ (ZELINSKY, RUDSKY, *B.* **29**, 404). Man verdünnt die Lösung von 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester in 4 Tln. konz. Schwefelsäure nach 6-stdg. Stehen mit 3 Vol. Wasser und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 705). — Öl. Kp_{758}: 149° (B., TH.); Kp: 145—147°; D_4^{22}: 0,8934; leicht löslich in Alkohol, Äther (Z., R.). — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (Z., R.). Gibt ein bei 171° schmelzendes Semicarbazon (B., TH.).

b) Derivate von ***sterisch einheitlichen 1.3-Dimethyl-cyclopentanonen-(2)*** $C_7H_{12}O = (CH_3)_2C_5H_6O$ (hergestellt aus sterisch einheitlichen α.α′-Dimethyl-adipinsäuren).

Semicarbazon vom Schmelzpunkt 190—191° $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

Semicarbazon vom Schmelzpunkt 184—185° $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_5H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

12. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclobutan, Äthyl-cyclobutyl-keton*** $C_7H_{12}O = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclobutancarbonsäurechlorid und Zinkdiäthyl (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 51). — Flüssig. Kp: 155—156° (P., S.). D_4^4: 0,9094; D_{15}^{15}: 0,9004; D_{25}^{25}: 0,8934 (P., S.). Magnetische Rotation: P., S. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* **341**, 155; mit Hydroxylamin: P.-K., KANTSCHEW, *B.* **39**, 1454.

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_7H_{13}O_4SNa = C_4H_7\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. *B.* Entsteht beim Schütteln des Ketons mit konzentrierter Natriumdisulfitlösung, die einen großen Überschuß von Schwefeldioxyd enthält (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 53). — Prismen. Ziemlich löslich in Wasser. Verd. Schwefelsäure oder Soda scheidet beim Erwärmen das freie Keton ab.

Äthyl-cyclobutyl-ketoxim $C_7H_{13}ON = C_4H_7\cdot C(C_2H_5){:}N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{750}: 208° bis 209° (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 54).

13. ***Methoäthylal-cyclobutan, α-Cyclobutyl-propionaldehyd*** $C_7H_{12}O = H_2C{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. KISHNER, Ж. **40**, 996; *C.* **1908** II, 1859. — *B.* Durch Oxydation von β-Cyclobutyl-propylalkohol (Bd. VI, S. 16) oder (infolge der umlagernden Wirkung der Schwefelsäure) von Dimethyl-cyclobutyl-carbinol (Bd. VI, S. 15) mit Chromsäuregemisch (KISHNER, Ж. **40**, 680; *C.* **1908** II, 1342). — Flüssigkeit vom Geruch der höheren Fettaldehyde. Kp_{751}: 144°; $D_0^{13,5}$: 0,9072; D_0^{20}: 0,8985; $n_D^{13,5}$: 1,4359 (K., Ж. **40**, 680; *C.* **1908** II, 1342).

Oxim $C_7H_{13}ON = C_4H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}N\cdot OH$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 65° (KISHNER, Ж. **40**, 681; *C.* **1908** II, 1342). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_4H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Rhomben (aus Alkohol). F: 188—189° (KISHNER, Ж. **40**, 681; *C.* **1908** II, 1342).

14. ***1-[1²-Metho-propylon-(1¹)]-cyclopropan, Isopropyl-cyclopropyl-keton*** $C_7H_{12}O = {H_2C \atop H_2C}{>}CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cyclopropylcyanid und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 190). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{769}: 139—141°. D^{20}: 0,9006. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther. n_D^{20}: 1,42731.

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O$.

1. ***Cyclooctanon, Ketooktamethylen, Azelainketon*** $C_8H_{14}O = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}CO$. *B.* Man setzt Aminomethyl-cycloheptan in essigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ um und oxydiert das Reaktionsprodukt mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (WALLACH, *C.* **1907** II, 55; *A.* **353**, 327). — Krystalle. F: 25—26°. Kp: 195—197°. D^{20}: 0,9581; n_D^{20}: 1,4694. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Korksäure. Riecht etwas bittermandelölartig.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163—164,5° (WALLACH, *C.* **1907** II, 55; *A.* **353**, 327).

3.4-Dibrom-cyclooctanon-(1), Granataldibromid $C_8H_{12}OBr_2 = H_2C{<}{CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2 \atop CH_2-CH_2-CH_2}{>}CO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine eiskalte äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cycloocten-(1)-on-(4) („Granatal", S. 57) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 2749). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100°.

2. ***1-Methyl-cycloheptanon-(2), Methylsuberon*** $C_8H_{14}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohepten-(1)-on-(7) (S. 57) (durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und Oxydation des entstandenen Alkohols durch Chromsäure (WALLACH, *A.* **345**, 146). — Nur in Form seines Semicarbazons isoliert.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_7H_{11}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 129—131° (WALLACH, *A.* **345**, 146).

3. ***Methylal-cycloheptan, Cycloheptylformaldehyd, Suberonaldehyd*** $C_8H_{14}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$. *B.* Aus 1-Methylol-cycloheptanol-(1) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, KÖHLER, *C.* **1906** II, 602; W., *A.* **345**, 149). — Nach Benzaldehyd riechendes Öl. — Liefert beim Kochen mit Silberoxyd Cycloheptancarbonsäure.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_7H_{13}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 153—154° (WALLACH, *A.* **345**, 149).

4. ***1-Äthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von heißen Alkalilaugen auf 1-Äthyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) (LESER, *C. r.* **141**, 1033). Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) und Äthylmagnesiumhalogenid (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087). — Kp_{10}: 65° (B., CH.); Kp: 182—183° (L.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 157° (B., CH., *C. r.* **142**, 1087).

5. Als ***1-Äthyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot C_2H_5$ ist vielleicht das Santoron (S. 25) aufzufassen.

6. ***Äthylon-cyclohexan, Methyl-cyclohexyl-keton, Hexahydroacetophenon*** $C_8H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Methyl-cyclohexyl-carbinols mit Chromsäuregemisch (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1051). Neben Cyclohexylacetaldehyd bei der Oxydation des aus [β-Cyclohexyl-äthyl]-amin durch salpetrige Säure entstehenden Alkoholgemisches mit Chromsäure (WALLACH, *A.* **359**, 314). Durch Reduktion von 1-Äthylon-cyclohexen-(1) mit Natrium in alkoh. Lösung und Oxydation des entstandenen Alkohols mit Chromsäure (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 47). Durch trockne Destillation von Bariumhexahydrobenzoat mit Bariumacetat (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4163). Aus 1-Äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester durch Kochen mit konz. alkoh.-wäßr. Alkalien (v. BRAUN, *B.* **40**, 3947). Aus der Verbindung $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!C\underset{O}{—}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124). — Farblose, stark unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 68° (BOU.; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 538); Kp_{18}: 74—76°; Kp: 179—180° (D.); Kp: 180—181° (v. B.); Kp_{740}: 176—178° (H., SCH.). D_4^0: 0,937 (BOU.); D^{22}: 0,893 (v. B.). — Gibt eine Disulfitverbindung (H., SCH.). Bildet bei der Einw. von PCl_5 α-Chlor-styrol-hexahydrid-(1.2.3.4.5.6) (Bd. V, S. 72) (DARZENS, ROST, *C. r.* **149**, 681).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_6H_{11}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 175° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1051), 177° (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124; WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 47). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B.).

7. ***Äthylal-cyclohexan, Cyclohexylacetaldehyd*** $C_8H_{14}O$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Neben Methyl-cyclohexyl-keton bei der Oxydation des aus [β-Cyclohexyl-äthyl]-amin durch salpetrige Säure entstehenden Alkoholgemisches mit Chromsäure (WALLACH, *A.* **359**, 313). — Stechend riechendes Öl. — Geht bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Cyclohexylessigsäure über.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 132—134° (WALLACH, *A.* **359**, 313).

8. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_8H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation der β.β-Dimethyl-pimelinsäure (LESER, *Bl.* [3] **21**, 547) oder ihres Calciumsalzes

(Wallach, Köhler, *A.* **339**, 111) mit Natronkalk. Durch mehrstündiges Erhitzen von $\beta.\beta$-Dimethyl-pimelinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Dimethylpimelinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (Blanc, *C. r.* **144**, 143, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779, 784). Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 58—59) in Eisessig oder in Essigsäure mit Zinkstaub, neben anderen Produkten (Crossley, Renouf, *Soc.* **91**, 81). Durch Einw. von wäßr. Kalilauge auf 1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3) (L., *Bl.* [3] **21**, 547). — Nach Menthon und Campher riechende Flüssigkeit. Kp: 173° (B.), 173—174° (L.); Kp_{25}: 75,5° (C., R.). — Wird durch Permanganat in der Wärme zu $\beta.\beta$-Dimethyl-adipinsäure oxydiert (C., R.). Absorbiert in Chloroform nach kurzer Zeit Brom unter HBr-Entwicklung (C., R.).

Oxim, 1.1-Dimethyl-cyclohexanoxim-(3) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot OH$. Sirup. Kp_{37}: 132°. Liefert eine krystallinische Benzoylverbindung (C., R., *Soc.* **91**, 81).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 195° (Crossley, Renouf, *Soc.* **91**, 81; Wallach, Köhler, *A.* **339**, 111), 195—198° (Leser, *Bl.* [3] **21**, 549), 203° (Quecksilberbad) (Blanc, *C. r.* **144**, 144, 1358; *Bl.* [4] **3**, 784).

9. ***1.2-Dimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge durch Hydrierung von 3.4-Dimethyl-phenol in Gegenwart von Nickel bei 190—200°, neben 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(4) und viel o-Xylol (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 568). Durch Oxydation von 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(4) mit Chromsäuregemisch und durch Dehydrierung dieses Alkohols über Kupfer bei 300° (S., M.). — Flüssig. Kp: 187° (korr.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle. F: 175° (Zers.) (S., M., *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 569).

10. ***2-Methyl-1-methylal-cyclohexan, 2-Methyl-hexahydrobenzaldehyd, Hexahydro-o-toluylaldehyd*** $C_8H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{C\text{——}CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2573) durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (Darzens, Lefébure, *C. r.* **142**, 715). Aus 2-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 742) durch Einw. verd. Säure (Wallach, Beschke, *A.* **347**, 339). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 61—62° (D., L.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 137—138° (Darzens, Lefébure, *C. r.* **142**, 715), 136—137° (Wallach, Beschke, *A.* **347**, 339).

11. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. entwässertem $\alpha.\alpha'$-dimethyl-pimelinsaurem Calcium (Gemisch der Diastereoisomeren) mit 1 Tl. Natronkalk bei 400 mm Druck (Kipping, *Soc.* **67**, 350; K., Edwards, *P. Ch. S.* No. 169; vgl. auch Zelinsky, *B.* **28**, 781). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 174—176° (K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1139,5 Cal. (Subow, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht γ-Valerolacton-γ-carbonsäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\\ O\text{————————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (K.).

1.3-Dimethyl-cyclohexanoxime-(2) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot OH$. *B.* Aus dem Gemisch der diastereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanone-(2), das aus dem Gemisch der diastereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-pimelinsäuren erhalten wird, durch Oximierung; Trennung der stereoisomeren Oxime durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol (Zelinsky, *B.* **30**, 1541).

a) Hochschmelzendes Oxim. Prismen (aus Chloroform-Petroläther). Monoklin (Pope, *Chem. N.* **75**, 45). F: 115—117° (Noyes, *Am.* **20**, 789 Anm.), 118—119° (Zelinsky, *B.* **30**, 1543), 118,5—119° (korr.) (Kipping, *Chem. N.* **75**, 44). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (K., *Soc.* **67**, 351). Leicht löslich in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, löslich in kaltem Alkohol (K., *Soc.* **67**, 351).

b) Niedrigschmelzendes Oxim. F: 63—67° (Z.).

1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-semicarbazone $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus den Oximen (s. o.) durch Überführung in die Ketone und Behandlung dieser mit Semicarbazid (Zelinsky, *B.* **30**, 1543).

a) Hochschmelzendes Semicarbazon (entspricht dem Oxim vom Schmelzpunkt 63—67°). F: 197—198° (Z., *B.* **30**, 1541), 200—201° (Zers.) (korr.) (Kipping, *Chem. N.* **75**, 45). Ziemlich löslich in kaltem Chloroform, weniger in kaltem Benzol und Essigester (K.).

b) Niedrigschmelzendes Semicarbazon (entspricht dem Oxim vom Schmelzpunkt 118—119°). F: 183—184° (Zers.) (Z.).

12. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_8H_{14}O = OC<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Hydrierung von 2.4-Dimethyl-phenol über Nickel, neben viel 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) und etwas m-Xylol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 570). Durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) mit Chromsäuregemisch oder durch Dehydrierung dieses Alkohols über Kupfer bei 300° (S., M.). — Flüssig. Kp: 176,5° (korr.). D_4^0: 0,9210; D_4^{16}: 0,9124. n_D^{16}: 1,446.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 190° (Zers.) (S., M., *C. r.* **142**, 554; *A. ch.* [8] **10**, 570).

13. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)*** $C_8H_{14}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO \text{——} CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) mit BECKMANNscher Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 163, 177). Durch Behandlung von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Eisessig-Jodwasserstoff und Reduktion des entstandenen Jodids mit Zinkstaub (KN., *A.* **297**, 183). — Farbloses, mentholartig riechendes und schmeckendes Öl. Kp_{754}: 181—182°. D_4^{17}: 0,8994. n_D: 1,4450. — Gibt eine krystallinische Disulfitverbindung. — Das Oxim schmilzt bei 73°, das Semicarbazon bei 190—196°.

1-Nitroso-1.3-dimethyl-cyclohexanoxim-(5) $C_8H_{14}O_2N_2 = H_2C<\frac{CH(CH_3)\text{—}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>C(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexanoxim-(5) (Syst. No. 1938) durch Oxydation mit HgO in Methylalkohol (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1340). — Färbt sich bei 102° blau, zersetzt sich bei 125°.

14. ***3-Methyl-1-methylal-cyclohexan, 3-Methyl-hexahydrobenzaldehyd, Hexahydro-m-toluylaldehyd*** $C_8H_{14}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH\cdot CHO$.

a) ***3-Methyl-1-methylal-cyclohexan aus Pulegon*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Brom-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 32), Magnesium und Orthoameisensäureester in äther. Lösung; man verseift das entstandene Acetal mit verd. Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 851). Aus 3-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1) [aus linksdrehendem 3-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 73)] durch Einw. von verd. Säure (WALLACH, *A.* **347**, 343). — Flüssig. Kp_{50}: 96—97°; Kp_{760}: 176—178°; D_0^0: 0,9279; D_0^{20}: 0,9091 (TSCH.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 158—159° (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 852), 158—160° (WALLACH, *A.* **347**, 343). Sehr leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther (T.). Löslich in heißem Wasser (W.).

b) ***Inaktives 3-Methyl-1-methylal-cyclohexan*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung $H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>C\frac{\text{——}}{\text{>O<}}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, LEFÉBURE, *C. r.* **142**, 715). — Flüssig. Kp_{15}: 60—61°.

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163—164° (D., L., *C. r.* **142**, 715).

15. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) aus Pulegon*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$. *B.* Bei Einwirkung von 10%iger Kalilauge auf 1.4-Dimethyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 667) (Ausgangsmaterial: Pulegon) (LESER, *Bl.* [3] **25**, 199). Durch Kochen von 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, *A.* **357**, 202). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{750}: 172—174° (L.; K.). D^{13}: 0,9083 (L.); D^{20}: 0,8985 (K.). n_D: 1,44807 (L.); n_D^{20}: 1,4445 (K.). $[\alpha]_D$: +11,6° (L.).

Oxim, 1.4-Dimethyl-cyclohexanoxim-(2) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 97—98° (L., *Bl.* [3] **25**, 199).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 176—177° (L., *Bl.* [3] **25**, 199).

b) ***Inaktives 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_8O$. *B.* Bei der Hydrierung von 2.5 Dimethyl-phenol (Bd. VI, S. 494) in Gegenwart von Nickel bei 190—200°, neben viel 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) (Bd. VI, S. 19) (SABATIER, MAILHE,

C. r. **142**, 555; A. ch. [8] **10**, 571). Durch Oxydation von 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(2) mit Chromsäuregemisch oder durch Dehydrierung dieses Alkohols über Kupfer bei 300° (S., M.). Aus [1.2-Dibrom-4-methyl-cyclohexyl]-essigsäure oder aus dem Lacton nebenstehender Formel beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° (HARDING, HAWORTH, PERKIN Soc. **93**, 1970, 1972). — Öl. Kp: 174—177° (HAR., HAW., P.), 176° (korr.) (S., M.).

$CH_3\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH-O-CO}{CH_2\cdot CH_2\quad >CBr\cdot CH_2}$

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen. F: 155° (Zers.) (S., M., C. r. **142**, 555; A. ch. [8] **10**, 571), 167° (HAR., HAW., P., Soc. **93**, 1970).

16. ***4-Methyl-1-methylal-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydrobenzaldehyd, Hexahydro-p-toluylaldehyd*** $C_8H_{14}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CHO$. *B.* In geringer Menge aus 4-Methyl-1-methylol-cyclohexanol-(1) durch Einw. von verd. Säure (WALLACH, EVANS, A. **347**, 346). Durch Erhitzen der Magnesiumverbindung aus 4-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Orthoameisensäureester in Toluol und Verseifung des entstandenen Acetals mit verd. Salzsäure (HARDING, HAWORTH, PERKIN, Soc. **93**, 1954, 1974). Aus der Verbindung $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, LEFÈBURE, C. r. **142**, 715). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{16}: 64—65° (D., L.); Kp: ca. 180° (HAR., HAW., P.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 154—156° (W., E., A. **347**, 346), 168—169° (D., L., C. r. **142**, 715). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser (W., E.).

17. ***1-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit Barytwasser (KÖTZ, SCHÜLER, A. **350**, 227) oder (neben α-Isopropyl-adipinsäure) bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 130° unter Druck (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. **146**, 139; Bl. [4] **3**, 445). Durch Erhitzen von α-Isopropyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen α-Isopropyl-adipinsäure-anhydrids (BLANC, Bl. [4] **3**, 779, 782). — Bewegliche, nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp: 174° (BOU., L.; BL.), 175—176° (Zers.) (K., SCH.).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 183° bis 184° (K., SCH., A. **350**, 227), 199—200° (BLANC, Bl. [4] **3**, 783), 200—201° (BOU., L., C. r. **146**, 139; Bl. [4] **3**, 446). Schwer löslich in Methylalkohol (BL.) und Benzol (BOU., L.).

18. ***1-Methoäthyl-cyclopentanon-(3)*** $C_8H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des 1-Methoäthyl-cyclopentanols-(3) (Bd. VI, S. 19) mit CrO_3 (BOUVEAULT, BLANC, C. r. **146**, 235). Durch Zersetzung des β-Isopropyl-adipinsäure-anhydrids (BOU., BL., C. r. **147**, 1314). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{17}: 78—79°; D_4^0: 0,921 (BOU., BL., C. r. **146**, 235). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methoäthyl-cyclopentanol-(3) (BOU., BL., C. r. **147**, 1314).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 198° (BOU., BL., C. r. **146**, 235).

19. ***1-Methyl-2-äthyl-cyclopentanon-(5) (?)*** $C_8H_{14}O = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-CH(C_2H_5)}{H_2C\text{———}CO}>CH\cdot CH_3$ (?) oder ***1-Äthyl-cyclohexanon-(4) (?)*** $C_8H_{14}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_2H_5$ (?), ***Santoron.*** Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, R. A. L. [5] **5** II, 221; G. **29** II, 217. — *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. α-Santorsäure $C_{13}H_{18}O_8$ (Syst. No. 1022) mit 4 Tln. NaOH auf 380—400°, durch Zersetzung der zunächst entstandenen α-Santoronsäure (Bd. II, S. 840) (F., G. **23** II, 465; **29** II, 217). — Nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp: 169—171°; optisch inaktiv (F., G. **23** II, 465, 466). — Liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Santoren C_8H_{16} (Bd. V, S. 40) (F., R. A. L. [5] **5** II, 221).

Oxim $C_8H_{15}ON = C_8H_{14}:N\cdot OH$. F: 117,5—118,5° (F., R. A. L. [5] **5** II, 216).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_8H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°; sehr wenig löslich in Äther (F., G. **29** II, 248).

20. ***1-Methyl-2-äthylon-cyclopentan, Methyl-[2-methyl-cyclopentyl]-keton*** $C_8H_{14}O = \frac{H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3)}{H_2C —— CH_2} > CH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Methyl-2-äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **53**, 200). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 170° bis 171°. D_4^4: 0,9222; D_{15}^{15}: 0,9136; D_{25}^{25}: 0,9070. Magnetische Rotation: C., P.

21. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)*** $C_8H_{14}O = \frac{OC \cdot CH(CH_3)}{H_2C —— CH_2} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von $\alpha.\beta.\beta$-Trimethyl-adipinsäure (aus $\alpha.\beta.\beta$-Trimethyl-α-carboxy-adipinsäure, vgl. Bd. II, S. 842) mit Kalk (NOYES, *B.* **33**, 55). Durch Oxydation des 1.1.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentans (Bd. V, S. 81) mit $KMnO_4$ (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **136**, 1462). Durch Kochen von Oxydihydroisolauronolsäure $\frac{HO_2C \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3)}{H_2C —— CH_2} > C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1053) mit PbO_2 und verd. Schwefelsäure (N., *B.* **32**, 2291). Durch Behandeln von schwefelsaurem 3-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclopentan (Syst. No. 1594) mit Natriumnitrit und Oxydation des entstandenen (nicht rein erhaltenen) 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanols-(3) mit Chromsäuregemisch (HARRIS, NOYES, *Am.* **18**, 693; vgl. N., *Am.* **20**, 789; *B.* **32**, 2289). — Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch. Kp: 167—169°; D_4^{20}: 0,8956 (N., *B.* **32**, 2291). Unlöslich in Wasser (N., *B.* **32**, 2291). — Kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu 1.1.2-Trimethyl-4-benzal-cyclopentanon-(3) (Syst. No. 648) (N., *B.* **32**, 2291).

Oxim, 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanoxim-(3) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot OH$. Nadeln. F: 104° (NOYES, *B.* **32**, 2291; **33**, 55; vgl. auch *Am.* **18**, 693; **20**, 789).

22. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)*** $C_8H_{14}O = \frac{H_2C \cdot CH(CH_3)}{H_2C —— CO} > C(CH_3)_2$.

a) ***Aktives 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_3C_5H_5O$. *B.* Durch Oxydation der (aus akt. α-Dihydrocampholensäure erhaltenen) [2.2.3-Trimethyl-cyclopentyliden]-essigsäure $\frac{H_2C —— CH(CH_3)}{H_2C \cdot C({:}CH \cdot CO_2H)} > C(CH_3)_2$ (Syst. No. 894) mit $KMnO_4$ (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 76). — Pfefferminz- und campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 164—165°.

Oxim, 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanoxim-(5) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot OH$. Blättchen. F: 107—108°. Löslich in Alkohol und Petroläther (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 76).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 188°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 76).

b) ***Inaktives 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_3C_5H_5O$. *B.* Analog der aktiven Form aus inakt. α-Dihydrocampholensäure (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1143). Aus inakt. Oxydihydro-α-campholytsäure $\frac{H_2C —— CH(CH_3)}{H_2C \cdot C(OH)(CO_2H)} > C(CH_3)_2$ (Syst. No. 1053) durch Kochen mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (NOYES, PATTERSON, *Am.* **27**, 427). — Kp: 164° (B., D.).

Oxim, 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanoxim-(5) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot OH$. Platten. F: 104° (N., P., *Am.* **27**, 427), 105° (B., D., *C. r.* **136**, 1143).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 210—212° (B., D., *C. r.* **136**, 1143).

23. ***1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2} > C(CH_3)_2$.

a) ***Inaktives 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{14}O = (CH_3)_3C_5H_5O$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. $\alpha.\alpha.\alpha'$-Trimethyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und langsame Destillation des entstandenen Anhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**. 1357; **145**, 682; *Bl.* [4] **3**, 290, 782). — Bewegliche, campher- und menthonartig riechende Flüssigkeit. Kp: 152°.

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanoxim-(2) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5{:}N \cdot OH$. Prismen (aus Petroläther). F: 62° (BLANC, *C. r.* **144**, 1358; **145**, 683; *Bl.* [4] **3**, 290, 782).

b) ***1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{14}O = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2} > C(CH_3)_2$, ***dessen optisches Verhalten nicht bekannt ist.*** *B.* Durch trockne Destillation des Calcium-

salzes der $a.a.a'$-Trimethyl-adipinsäure (aus Pulegon) (Bd. II, S. 715) mit Natronkalk (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 94). — Dem Campherphoron ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 152—153°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung neben etwas $a.a$-Dimethyl-bernsteinsäure hauptsächlich $a.a$-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure.

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanoxim-(2) $C_8H_{15}ON = (CH_3)_3C_5H_5:N\cdot OH$. Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 60—62°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., K., *A.* **329**, 95).

Semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äther (W., K., *A.* **329**, 94).

24. Über ein ***Keton*** $C_8H_{14}O$, das vielleicht als ***Trimethylcyclopentanon*** $(CH_3)_3C_5H_5O$ aufzufassen ist, vgl. bei Diacetyl, Bd. I, S. 771.

25. ***Keton*** $C_8H_{14}O$. *B.* Durch trockne Destillation des Calciumsalzes der Säure $C_9H_{16}O_4$ (Bd. II, S. 717) aus Phellandral (S. 77) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1904** II, 1470). — Menthon- und thujonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 190—193°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 187°.

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O$.

1. ***Cyclononanon, Ketononamethylen*** $C_9H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CO$. *B.* Durch trockne Destillation von Sebacinsäure mit überschüssigem, frisch gelöschtem Kalk (ZELINSKY, *B.* **40**, 3277; WILLSTÄTTER, KAMETAKA, *B.* **40**, 3876). — Vermutlich noch unrein (W., K.). Besitzt angenehmen, an Suberon erinnernden Geruch. Kp_{17-18}: 95—97°; $D_4^{22,5}$: 0,8665; $n_D^{22,5}$: 1,4412 (Z.). — Reagiert langsam mit $KMnO_4$ (Z.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht in geringer Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 99° (W., K.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_9H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: ca. 105° (ZELINSKY, *B.* **40**, 3278).

2. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexan, Äthyl-cyclohexyl-keton, Hexahydropropiophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Zinkdiäthyl auf 1 Mol.-Gew. Hexahydrobenzoylchlorid (SCHARWIN, *B.* **30**, 2864). Beim Behandeln von Äthyl-cyclohexyl-carbinol mit Chromsäure in 50%iger Essigsäure (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2232). — Angenehm riechende Flüssigkeit; Kp: 195° (SCHAR.), 196° (H., SCH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1300,7 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 716, 722; *C.* **1902** I, 161). — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (SCHAR.).

Oxim, Äthyl-cyclohexyl-ketoxim $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. Durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). F: 72—73° (SCHARWIN, *B.* **30**, 2865). — Liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung Propionyl-cyclohexylamin.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Stark lichtbrechende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 149—150° (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2232).

3. ***1-[Propylon-(1²)]-cyclohexan, Methyl-hexahydrobenzyl-keton, Cyclohexylaceton*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Methyl-hexahydrobenzyl-carbinols mit Chromsäuregemisch (FREUNDLER, *C. r.* **142**, 344; *Bl.* [3] **35**, 550). Durch trockne Destillation des Calciumsalzes der Cyclohexylessigsäure mit Calciumacetat (WALLACH, *A.* **353**, 300). Aus a-Cyclohexyl-acetessigsäure-äthylester bei Einw. von Säuren oder Alkalien (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2236). Beim Erhitzen von Natriumacetessigester mit Jodcyclohexan in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (H., SCH.). — Flüssig. Kp: 195—196° (H., SCH.), 197° (F.), 198—200° (W.). — Bildet eine sehr wenig lösliche Disulfitverbindung (F.). Riecht nach Campher (F.), nach Kümmel (H., SCH.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 165—166° (WALLACH, *A.* **353**, 300), 182,5°[1]) (FREUNDLER, *C. r.* **142**, 344; *Bl.* [3] **35**, 551; vgl. ferner HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2236).

---

[1]) Zum Schmelzpunkt vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WALLACH (*A.* **397**, 196 Anm. 1).

4. ***1-Methoäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) und Isopropylmagnesiumhalogenid (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087). Aus 1-Methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch 6-stdg. Kochen mit methylalkoh. Kali (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 213). — Menthonartig riechendes Öl. Kp_{10}: 80° (B., CH.); Kp_{15}: 92° (K., M.). — Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (K., M.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schuppen (aus Methylalkohol). F: 187° (K., M., *A.* **350**, 214).

5. ***1-Methoäthyl-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{16}O = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man reduziert 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) mit Natrium in Alkohol oder Äther und oxydiert den entstandenen gesättigten Alkohol mit CrO_3 in Eisessig (WALLACH, *A.* **343**, 33; **359**, 280). — Hat cuminaldehydartigen Geruch, der beim Erwärmen etwas menthonartig wird. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung β-Isopropyl-adipinsäure (W., *A.* **343**, 33).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 188° (WALLACH, *A.* **343**, 33), 190—191° (W., *A.* **359**, 280).

1-Chlor-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4) $C_9H_{15}OCl = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen einer äther.-methylalkoholischen Lösung von Sabinaketon mit Chlorwasserstoff (WALLACH, HEYER, *A.* **359**, 275). — Prismatische Krystalle (aus Äther). F: 77—78°. — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylanilin 1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4) neben wenig 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4).

1[1]-Brom-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4), 1-[α-Brom-isopropyl]-cyclohexanon-(4) $C_9H_{15}OBr = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) und HBr in Eisessig (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1746). — Zähes Öl mit Pfefferminzgeruch, das an der Luft braun wird. Alkoh. Kali erzeugt vorwiegend 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4).

6. ***Methoäthylal-cyclohexan, α-Cyclohexyl-propionaldehyd*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung $(C_6H_{11})(CH_3)C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (vgl. BÉHAL, SOMMELET, D. R. P. 177615, 180202; *C.* **1906** II, 1791; **1907** I, 680) durch Einw. von Säuren (B., S., D. R. P. 177614; *C.* **1906** II, 1791). — Kp_{20}: 75—78°.

7. ***1-Methyl-1-äthylon-cyclohexan, 1-Methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 20%iger Schwefelsäure oder besser von wäßr. Oxalsäure auf 1-[Methoäthylol-(1[1])]-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 743), neben einem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Bd. V, S. 121) (TARBOURIECH, *C. r.* **149**, 863). — Farblose, stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 83°.

Oxime $C_9H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Bei der Oximierung von 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexan entstehen zwei stereoisomere Oxime, die durch häufige Krystallisation aus Alkohol getrennt werden können; zuerst krystallisiert das α-Oxim aus (T., *C. r.* **149**, 863).

α-Oxim. F: 83°.

β-Oxim. F: 45°.

Semicarbazone $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Behandlung von 1-Methyl-1-äthylon-cyclohexan mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung entstehen zwei stereoisomere Semicarbazone, die sich durch Krystallisation aus Petroläther trennen lassen (T., *C. r.* **149**, 864).

α-Semicarbazon. Nadeln. F: 158°.

β-Semicarbazon. Krystalle. F: 176°.

8. ***1-Methyl-2-äthylon-cyclohexan, 2-Methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Methyl-1-äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1284) mit sehr konzentriertem alkoh. Kali (FREER, PERKIN, *Soc.* **53**, 214). Aus der Verbindung $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>C\underset{O}{-}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124). — Kp: 197—200° (F., P.); Kp_{18}: 77—80° (D.). Verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$ (F., P.; D.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 172—173° (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124).

9. ***1-Methyl-3-äthylon-cyclohexan, 3-Methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O = H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus der Verbindung $H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}{>}C \text{—O—} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124). — Kp_{38}: 99—100°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 174—175° (D., *C. r.* **144**, 1124).

10. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = C_2H_5 \cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CO \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH \cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form (Ausgangsmaterial: Pulegon). *B.* Aus der Natriumverbindung des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) und Äthyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 128). Aus 4-Methyl-1-äthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, *A.* **357**, 202). — Menthonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 83—84°; D_4^{15}: 0,9016; $[\alpha]_D$: +8° 32′ (H.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)(C_2H_5)C_6H_8{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 152—154° (HALLER, *C. r.* **140**, 128).

11. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydroacetophenon*** $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung und CO_2-Abspaltung aus der Verbindung $CH_3 \cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}C \text{—O—} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124). Aus p-Menthandiol-(8.9) (Bd. VI, S. 749) durch Oxydation mit Chromsäure (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2585). — Kp_{13}: 70—73° (S., R.); Kp_{14}: 75—76° (D.). D^{20}: 0,8982 (S., R.). n_D: 1,44561 (S., R.). — Molekulare Verbrennungswärme (konstantes Vol.): 1278,8 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Wird durch alkal. Bromlösung in Hexahydro-p-toluylsäure übergeführt (S., R.). Verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$ (D.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 158—159° (DARZENS, *C. r.* **144**, 1124), 164—165° (SEMMLER, RIMPEL, *B.* **39**, 2584).

Oxim des 1.2-Dibrom-1-methyl-4-äthylon-cyclohexans $C_9H_{15}ONBr_2 = CH_3 \cdot BrC{<}\begin{smallmatrix}CHBr \cdot CH_2\\CH_2 \text{—} CH_2\end{smallmatrix}{>}CH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexens-(1) und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (WALLACH, RAHN, *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 90). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (Zers.) (W., R., *C.* **1902** I, 1294; W., Privatmitteilung).

12. ***Methyl-äthylon-cyclohexan mit unbekannter Stellung der Seitenketten*** $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$[1]). *B.* Durch Behandlung der Fraktion vom Siedepunkt 100—102° des kaukasischen Erdöls mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (ZELINSKY, Ж. **31**. 403; *Bl.* [3] **22**, 870; vgl. auch Ж. **37**, 632; *Bl.* [4] **2**, 1122). — Kp: 184° (Z.). Molekulare Verbrennungswärme (konstantes Vol.): 1289,4 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 716, 722; *C.* **1902** I, 161).

Oxim $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Kp_{18}: 127° (ZELINSKY, Ж. **31**, 403; *Bl.* [3] **22**, 870). Molekulare Verbrennungswärme (konstantes Vol.): 1375,3 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 718, 722; *C.* **1902** I, 161).

13. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{16}O = OC{<}\begin{smallmatrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(4) mit CrO_3 in Essigsäure (WALLACH, SCHEUNERT, *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 107). — Kp: 191°; D^{19}: 0,902; n_D^{19}: 1,4545 (W., SCH., *A.* **324**, 107). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur Isogeronsäure (Bd. III, S. 716).

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanoxim-(4) $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_7{:}N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (W., SCH., *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 107; W., *C.* **1904** II, 654). — Geht beim vorsichtigen Erwärmen mit starker Schwefelsäure in ein Gemisch zweier Lactame $\begin{smallmatrix}OC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2\\ \mid \\HN \cdot CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}{>}C(CH_3)_2$ und $\begin{smallmatrix}HN \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2\\ \mid \\OC \cdot CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}{>}C(CH_3)_2$ über (W., SCH., *A.* **324**, 107; W., *C.* **1904** II, 654; *A.* **346**, 258).

---

[1]) Formuliert nach SUBOW (Ж. **45**, 249; *C.* **1913** I, 2027).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165° (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 107).

14. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5), Dihydroisophoron*** $C_9H_{16}O$ = $H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CO\text{———}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des „cis"- oder „trans"-Dihydroisophorols (Bd. VI, S. 22) mit Chromsäuregemisch (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 198). Durch Reduktion von Isophoron mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in alkoholischer, schwach salzsaurer Lösung unter Druck (SKITA, *B.* **42**, 1630). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 188,5—189,5° (korr.) (K.). D_4^{15}: 0,8923 (K.). n_D: 1,4455 (K.). — Gibt durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das feste („trans"-)Dihydroisophorol (K.). Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther fast ausschließlich eine Monobenzalverbindung; durch Kondensieren mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Chinolin wird dagegen ein Gemenge von wenig Mono- und viel Dibenzalverbindung erhalten (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 187 Anm. 54). Durch Behandeln von Dihydroisophoron in äther. Lösung mit CO_2 und Natrium und nachheriges Zersetzen mit Wasser entsteht neben Dihydroisophorol 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1284) (Höchster Farbw., D. R. P. 136873; *C.* **1902** II, 1371). Durch Addition von nascenter Blausäure an Dihydroisophoron in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht das Nitril der 1.1.5-Trimethylcyclohexanol-(3)-carbonsäure-(3) (Höchster Farbw., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244).

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanoxim-(5) $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot OH$. F: 84—85° (WALLACH, *C.* **1904** II, 653; *A.* **346**, 256; vgl. KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 199). — Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit starker Schwefelsäure zwei Lactame $H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO \atop C(CH_3)_2-CH_2\cdot NH}$ und $H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH \atop C(CH_3)_2-CH_2\cdot CO}$ (Syst. No. 3179) (W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 199).

3.4-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexanon-(5), Isophorondibromid $C_9H_{14}OBr_2$ = $BrHC{<}{CBr(CH_3)\cdot CH_2 \atop CO\text{——}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isophoron und Brom in Eisessiglösung (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 214). — Leicht zersetzliches Öl.

15. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexanon-(2), Pulenon*** $C_9H_{16}O$ = $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$.

a) ***Inaktives Pulenon*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_7O$. *B.* Durch Oxydation von inakt. Pulenol $C_9H_{18}O$ (Bd. VI, S. 22) mit Chromsäuregemisch (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1814). — Kp_{750}: 180—182°; Kp_{39}: 90—92°. — Bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure entsteht *a.a.a'*-Trimethyl-adipinsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen. F: 176—177° (A., H., *B.* **41**, 1815).

b) ***Rechtsdrehendes Pulenon*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_7O$ ***aus Pulegon.*** Zur Konstitution vgl. WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 83. — *B.* Beim Erwärmen des durch Oxydation der Pulegensäure entstehenden Oxylactons ${CH_2-CH(CH_3)-CH\text{——}CO-O \atop CH_2\text{————————}C(OH)\text{———}C(CH_3)_2}$ mit Schwefelsäure (von 66 Vol.-Proz.) im Vakuum (WALLACH, *A.* **289**, 355; *C.* **1902** I, 1294; WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 86). — Kp: 183°; D^{21}: 0,8925; n_D^{21}: 1,44506 (W., *A.* **289**, 356; *C.* **1902** I, 1294; W., K.). Schwer löslich in Wasser (W., K.). Ist stark rechtsdrehend (AUWERS, Priv.-Mitt.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ außer Essigsäure und höheren Fettsäuren eine Ketonsäure, *a.a.a'*-Trimethyl-adipinsäure und *a.a*-Dimethyl-bernsteinsäure; bei der Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung entstehen *a.a.a'*-Trimethyl-adipinsäure, *a.a*-Dimethyl-*γ*-acetyl-buttersäure und *a.a*-Dimethyl-bernsteinsäure (W., K.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder feuchtem Äther entsteht Pulenol (Bd. VI, S. 22) (W., K.). Liefert mit Benzaldehyd unter den üblichen Bedingungen kein Kondensationsprodukt (W., K.).

Oxim, 1.1.4-Trimethyl-cyclohexanoxim-(2) $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 94—95° (WALLACH, *A.* **289**, 357; *C.* **1902** I, 1294; W., KEMPE, *A.* **329**, 100). Kp_{12}: 117° (W., K.). — Lagert sich bei der Einw. von $POCl_3$ in Chloroform in das Lactam der 2-Amino-2.5-dimethyl-heptansäure-(7) (Syst. No. 3179) um (W., *C.* **1902** I, 1294; W., K.). Beim Erwärmen mit PCl_5 in $POCl_3$ oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2.5-Dimethylhepten-(2)-nitril-(7) (Bd. II, S. 454) (W., *C.* **1902** I, 1294; W., K.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 169—170° (WALLACH, *A.* **289**, 356), 172—173° (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1798).

16. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von α.β'.β'-Trimethyl-pimelinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Trimethylpimelinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 144, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779, 785). — Flüssigkeit von starkem Menthongeruch. Kp: 185°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 170° (Quecksilberbad) (BLANC, *C. r.* **144**, 144, 1358; *Bl.* [4] **3**, 786).

17. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CH_3)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (vgl. No. 18). *B.* Man vermischt die Lösung von 16 g α.β.α'-Trimethyl-pimelinsäure in Äther mit 40 g $Ca(OH)_2$, verjagt den Äther und destilliert den trocknen Rückstand (ZELINSKY, REFORMATSKI, *B.* **28**, 2944). — Flüssig. Kp: 190—191°. D_4^{18}: 0,9129. Nicht mischbar mit Wasser. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

18. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(3 oder 5 oder 6) (?)*** $C_9H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_7O$ (?) (vgl. No. 17). *B.* Entsteht neben sek. Aminononononaphthen (Syst. No. 1594) beim Behandeln von sek. Nitronononaphthen (Bd. V, S. 44) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **25**, 401, 409, 418; *B.* **26** Ref., 880). — Flüssig. Kp_{746}: 180—182° (korr.). D_0^0: 0,8903; D_{20}^{20}: 0,8747. Sehr wenig löslich in Wasser. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_9H_{17}ON = C_9H_{16}:N\cdot OH$. Kp: 220—225° (Zers.); Kp_{30-40}: 143—147°; D_0^0: 0,9487; D_0^{20}: 0,9350; n^{20}: 1,470862 (K., Ж. **25**, 419; *B.* **26** Ref., 880).

19. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{16}O = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CO\\H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

a) ***Inaktives 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Barytwasser (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 227). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 3-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 84, 138; *Bl.* [4] **3**, 443). Durch Erhitzen von α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Anhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779; BOU., L., *Bl.* [4] **3**, 448). — Kp: 180° (BL.), 181° (BOU., L.); siedet unter starker Verharzung bei 181—186° (K., SCH.). — Riecht nach Menthon (K., SCH.), nach Campher (BOU., L.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{22}: 127° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 139).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 193—194,5° (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 228), 204° (BLANC, *C. r.* **144**, 1358; *Bl.* [4] **3**, 780), 210° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 138).

b) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanone-(2) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$.

α) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) von Martine*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. *B.* Durch Erhitzen des Anhydrids der aktiven α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725) (MARTINE, *C. r.* **134**, 1438; *A. ch.* [8] **3**, 94). — Leichtflüchtige, nach Minze riechende Flüssigkeit. Kp: 180—181°. D_{14}^{14}: 0,9419. — Wird durch siedende 25%ige Salpetersäure zu α-Isopropyl-glutarsäure oxydiert.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 203° bis 204°; unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol (M., *C. r.* **134**, 1438; *A. ch.* [8] **3**, 95).

β) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) von Crossley, Perkin, Dihydrocamphoketon*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. *B.* Zur Konstitution vgl. MARTINE, *C. r.* **134**, 1439. — *B.* Durch Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali, neben anderen Produkten (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 29). Beim Erhitzen des Anhydrids der α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Dihydrocamphersäure), die aus Camphersäure bei der Kalischmelze entsteht [Bd. II, S. 725 unter c)] (C., P.). — Flüchtige, nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp: 180—181° (C., P.). — Wird durch verd. Salpetersäure zu Bernsteinsäure und α-Isopropyl-glutarsäure [Bd. II, S. 698 unter d)] oxydiert (C., P.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot OH$. Öl (C., P., *Soc.* **73**, 28).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Sandiges Pulver. F: 202—203°, fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* **73**, 27).

γ) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) von Semmler, Dihydrocampherphoron*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. Nach WALLACH (*A.* **327**, 155) strukturidentisch mit Dihydropulegenon (s. unter δ). — *B.* Durch Oxydation des durch Reduktion von Campherphoron entstehenden Dihydrocamphorylalkohols $C_9H_{18}O$ (Bd. VI, S. 23) (SEMMLER, *B.* **35**, 1022) mit Chromsäure in Eisessig (SE., SCHOELLER, *B.* **37**, 237). — Kp: 184—185°; D: 0,887; n_D: 1,4389 (SE., SCH.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen 2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1) und 2-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(6) (SE., SCH.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot OH$. F: ca. 79° (SE., SCH.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 196—197° (SE., SCH.).

δ) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) von Wallach, Dihydropulegenon*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **327**, 153, 154. — *B.* Durch Oxydation von Dihydropulegenol (Bd. VI, S. 23) mit Chromsäure in Eisessig; zur Reinigung stellt man das Semicarbazon dar und zerlegt es durch Schwefelsäure (WALLACH, THEDE, *C.* **1902** I, 1295; WALLACH, COLLMANN, THEDE, *A.* **327**, 135). — Kp: 184—185°; D^{20}: 0,8875; n_D^{20}: 1,440 (W., C., T.). Riecht nach Menthon (W., C., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1) und 2-Methyl-3-methylsäure-heptanon-(6) (W., C., T.).

Oxim $C_9H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot OH$. F: 77—78° (W., C., T.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 193—194°, bei schnellem Erhitzen 198—199°; schwer löslich in Alkohol (W., C., T.).

ε) ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) von Semmler, Mc Kenzie*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$. *B.* Durch Oxydieren der (aus Buccocampher erhaltenen) 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) mit PbO_2 in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1169). — Kp_{12}: 64—65°. D^{20}: 0,893. n_D: 1,4446.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 195° (S., MC K., *B.* **39**, 1169).

ζ) ***Derivate von 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanonen-(2)*** $C_9H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6O$, ***die sich nicht mit Sicherheit einem der unter*** α) ***bis*** ε) ***aufgeführten Ketone zuordnen lassen.***

Bromcampherphorondibromid $C_9H_{13}OBr_3$. *B.* Aus Campherphoron (S. 68) $\begin{matrix}(CH_3)_2C:C\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ und Brom (BOUVEAULT, *C. r.* **130**, 417) in CS_2 (KOENIGS, EPPENS, *B.* **25**, 263). — Nadeln. F: 48° (B.), 52° (K., E.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., E.).

3^1-Nitroso-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2), Nitroso-dihydrocampherphoron $C_9H_{15}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2C(NO)\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3^1-Hydroxylamino-1-methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Oxaminodihydrocampherphoron) (Syst. No. 1938) mit CrO_3 und Schwefelsäure (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1344). — Krystallmasse, die bei 73° sintert und bei 80—82° unter Blaufärbung schmilzt. Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

20. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{16}O = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit verd. Barytwasser (DIECKMANN, *A.* **317**, 89). — Menthonartig riechendes Öl. Kp: ca. 180°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 182° (DIECKMANN, *A.* **317**, 89).

21. ***1.3-Diäthyl-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{16}O = \begin{matrix}C_2H_5\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Diäthyl-adipinsäure (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (C_2H_5)_2C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 196—197° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptanon-(3), Tetrahydroeucarvon*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH_2 \diagdown$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \diagup C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Tetrahydroeucarveol (Bd. VI, S. 24) mit CrO_3 (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 107). Durch Reduktion von Jodtetrahydroeucarvoxim (s. u.) mit alkoh. Salzsäure und Zinkstaub und Behandeln des Reduktionsproduktes mit Natriumdichromat und Eisessig (BAEYER, *B.* **31**, 2071). Durch Reduktion von Eucarvoxim mit Natrium in Alkohol (W., K., *A.* **339**, 115). — Campherähnlich, beim Erwärmen pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 212—216°; Kp_{13}: 91—93° (W., K.); Kp_{20}: 108—115° (B.). D: 0,9180 (W., K.). n_D^{22}: 1,4673 (W., K.). — Liefert mit CrO_3 und H_2SO_4 3.3-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1) (Bd. III, S. 720) (W., K.), mit 4%iger Permanganatlösung in der Kälte außerdem $\beta.\beta$-Dimethyl-adipinsäure (B.). Bei der Reduktion des Tetrahydroeucarvons entsteht Tetrahydroeucarveol (W., K.). Von Amylnitrit und Salzsäure wird Tetrahydroeucarvon kaum angegriffen (B.).

Semicarbazone $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) In Essigester sehr wenig lösliche Modifikation: Krystalle. F: 191—192° (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 108), 191° (BAEYER, *B.* **31**, 2072).

b) In Essigester lösliche Modifikation: Nadeln. F: 161—163° (W., K., *A.* **339**, 108).

5 oder 6 oder 7-Jod-1.1.4-trimethyl-cyclohexanoxim-(3), Jodtetrahydroeucarvoxim, Dihydroeucarvoxim-hydrojodid $C_{10}H_{18}ONI = (CH_3)_3C_7H_8I:N\cdot OH$. *B.* Man führt Dihydroeucarvon in (öliges) Oxim über und läßt dieses 12 Stdn. mit Eisessig-Jodwasserstoff stehen (BAEYER, *B.* **27**, 1922; **31**, 2071). — F: 161—162°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) und Propyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 128). — Menthonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 97—98°. D_4^{15}: 0,8994. $[\alpha]_D$: +3° 21′.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 154° bis 156° (H., *C. r.* **140**, 228).

3. ***1-Methyl-4-[propylon-(4¹)]-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydropropiophenon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-4-[propylon-(4¹)]-cyclohexen-(3) (S. 73) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 67). — Liefert bei der Einw. von Hypobromit eine einbasische Säure $C_8H_{14}O_2$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 178—179° (W., R., *A.* **360**, 67).

4. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(2), m-Menthanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\CH(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 96). Aus 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester durch 8—10stdg. Kochen mit methylalkoh. Kalilauge (K., M., *A.* **350**, 216). — Farbloses, stark menthonartig riechendes Öl. Kp_{10}: 82°. D^{15}: 0,9128 (K., M., *A.* **348**, 96; **350**, 216). — Bildet mit Natriumdisulfit nach einiger Zeit ein Additionsprodukt (K., M., *A.* **348**, 96; **350**, 216). Liefert kein Semicarbazon und kein Oxim (K., M., *A.* **350**, 216).

5. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(4), m-Menthanon-(4)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2 —— CO\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 96). — Kp: 195°. D^{15}: 0,8914.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. F: 105° (K., M., *A.* **348**, 96).

6. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(5), m-Menthanon-(5), „symm. Menthon"*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO———CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 25) durch Oxydation mit BECKMANNscher Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 172, 177). Aus 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (S. 74) in Eisessig durch Behandlung mit Jodwasserstoff und darauf mit Zinkstaub (K., *A.* **297**, 183). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 222° (korr.). D_4^{18}: 0,9040. n_D^{18}: 1,45359. — Gibt eine Disulfitverbindung. — Semicarbazon. F: 179—181°.

7. ***1-Methyl-3-methoäthylal-cyclohexan, α-[3-Methyl-cyclohexyl]-propionaldehyd*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2———CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Kp_{16}: 66—67° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216). — Semicarbazon. F: 138—139°.

8. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(2), p-Menthanon-(2), Carvomenthon, Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Von den beiden möglichen diastereoisomeren Tetrahydrocarvonen scheint bisher nur eine Form erhalten worden zu sein. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen aktiven Präparate sind im folgenden getrennt aufgeführt, da in ihnen (nach WALLACH, Privatmitteilung) teilweise Gemenge von Racemat und aktiver Form vorliegen dürften.

a) ***Aktives p-Menthanon-(2), akt. Carvomenthon, akt. Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem d-Carvon entsprechend).

Präparat aus rechtsdrehendem Dihydrocarveol. *B.* Man behandelt das Acetat des gewöhnlichen rechtsdrehenden Dihydrocarveols (Bd. VI, S. 64) in Eisessig mit Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub, verseift das entstandene Acetat des Tetrahydrocarveols und oxydiert mit Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* **26**, 822). — Schwach nach Kümmel riechendes Öl. Kp: 222—223° (korr.) (B., *B.* **26**, 822). — Die krystallisierende Disulfitverbindung wird schon durch kaltes Wasser zersetzt (B., *B.* **26**, 822). Gibt mit CAROschem Reagens das Lacton der 3-Methoäthyl-heptanol-(6)-säure-(1) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3629). Beim Oxydieren mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung bei 40—45° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 36) oder mit Chromsäure und Schwefelsäure (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 113) entsteht 3-Methoäthyl-heptanon-(6)-säure-(1); beim Kochen mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung und Soda entsteht Isopropylbernsteinsäure (B., OE., *B.* **29**, 36). Durch Behandlung von Tetrahydrocarvon mit Isoamylnitrit und Salzsäure bei 0° erhält man neben wenig Bisnitrosotetrahydrocarvon (s. u.) als Hauptprodukt das Oxim der 3-Methoäthyl-heptanon-(6)-säure-(1) (Bd. III, S. 721); eine größere Menge der Bisnitrosoverbindung entsteht, wenn man Tetrahydrocarvon mit Äthylnitrit und Acetylchlorid reagieren läßt (B., OE., *B.* **29**, 31, 33). — Oxim. Nadeln. F: 99—101° (B., *B.* **26**, 823). — Semicarbazon. Prismen (aus Alkohol). F: 194—195° (B., *B.* **28**, 1601).

Präparat aus rechtsdrehendem Caron. *B.* Wurde erhalten, als Caron (S. 91) in Äther mit Natrium und Amylformiat versetzt, nach 24 Stdn. mit Wasser vermischt und die wäßr. Lösung zwecks Zersetzung der darin enthaltenen Oxymethylenverbindung gekocht wurde (BAEYER, *B.* **28**, 1600). — Semicarbazon. F: 194° (B., *B.* **28**, 1601).

Präparat aus rechtsdrehendem p-Menthen-(1)-on-(6). *B.* Aus p-Menthen-(1)-on-(6) (S. 75) bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1933). — Oxim. F: 97—99° (H., ST., *B.* **34**, 1933).

Präparat aus dem Nitrosit des l-α-Phellandrens. *B.* Entsteht neben Carvomenthol und Carvomenthylamin, wenn man 30 g Phellandrennitrosit zur erwärmten Lösung von 14,2 g Natrium in absol. Alkohol bringt und die filtrierte Lösung des entstandenen 6-Nitro-l-α-phellandrens (Bd. V, S. 131) mit 800 ccm absol. Alkohol und 70 g Natrium versetzt (WALLACH, HERBIG, *A.* **287**, 376). — Oxim $C_{10}H_{19}ON$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97—99°. Rechtsdrehend (W., H.). — Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther). F: 185—187° (W., H.).

Bisnitrosotetrahydrocarvon $C_{20}H_{34}O_4N_2$ = $N_2O_2\left[-\dot{}(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2\right]_2$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, *B.* **35**, 3090; WIELAND, *A.* **329**, 244. — *B.* Man trägt innerhalb 6 Stdn. unter Kühlung und Umrühren 4 g Acetylchlorid in das Gemisch aus 50 g Tetrahydrocarvon und 33 g Äthylnitrit ein, versetzt nach 24 Stdn. mit 21 g Äthylnitrit und 3 g Acetylchlorid und läßt 12 Stdn. stehen (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 33). — Stark glänzende Täfelchen und dicke Prismen (aus Chloroform + Methylalkohol); lange Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 119° unter Aufschäumen.

Schwer löslich in Äther. — Mit Chlorwasserstoff in Äther entstehen Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_7O(CH_3)]N_2O_2H$ (Syst. No. 2221), das Oxim der 3-Methoäthylheptanon-(6)-säure-(1) (Bd. III, S. 721) und ein gechlortes Keton, das beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat p-Menthen-(1(7))-on-(2) (?) (S. 80) liefert.

8-Chlor-p-menthanon-(2), Dihydrocarvonhydrochlorid, Chlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OCl = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem (Kondakow, Schindelmeiser, *J. pr.* [2] **68**, 111) Dihydrocarvon und HCl in Eisessig bei Zimmertemperatur (K., Gorbunow, *J. pr.* [2] **56**, 256). — Kp_{15}: 155,5—157°; D_{20}^{20}: 1,0266; n_D^{20}: 1,47877; $[\alpha]_D^{20}$: —11,72° (K., G.). Kp_{11}: 126—128°; D^{20}: 1,026; n_D: 1,47887; $[\alpha]_D^{20}$: —11,94° (K., Sch.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge rechtsdrehendes Caron (K., G.; K., Sch.).

1.8-Dichlor-p-menthanon-(2), Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OCl_2 = CH_3\cdot ClC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Caronbisnitrosylsäure beim Auflösen von Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) (S. 91) in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (Baeyer, *B.* **28**, 1596). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 42°. Leicht löslich in Alkohol.

8-Brom-p-menthanon-(2), Dihydrocarvonhydrobromid, Bromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OBr = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocarvon und überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff (Baeyer, *B.* **27**, 1919; vgl. Kondakow, Gorbunow, *J. pr.* [2] **56**, 255; K., Lutschinin, *J. pr.* [2] **60**, 265). — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 0° rechtsdrehendes Caron (B., *B.* **27**, 1919). Durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des entstandenen Acetats entsteht p-Menthanol-(8)-on-(2) (B., *B.* **28**, 1590). Mit Äthylnitrit und Acetylchlorid bei 0° entsteht Bisnitrosobromtetrahydrocarvon (B., *B.* **28**, 1594).

Bisnitrosobromtetrahydrocarvon $C_{20}H_{32}O_4N_2Br_2 = N_2O_2\left[-(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2\right]_2$. Zur Konstitution vgl. Piloty, *B.* **35**, 3090; Wieland, *A.* **329**, 244. — *B.* Aus Dihydrocarvonhydrobromid (aus linksdrehendem Dihydrocarvon) durch Äthylnitrit und Acetylchlorid bei 0° (Baeyer, *B.* **28**, 1594). — Tafeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 131° (Zers.).

Dihydrocarvoximhydrobromid, Bromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{18}ONBr = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim des linksdrehenden Dihydrocarvons, gelöst in Eisessig und Eisessig-Bromwasserstoff (Wallach, Schrader, *A.* **279**, 382; Baeyer, *B.* **27**, 1921). — Prismen und Tafeln (aus Essigester). F: 109° (W., Sch.), 109—110° (Leach, *Soc.* **87**, 424), 118—120° (B.). Linksdrehend (W., Sch.). — Liefert beim Schmelzen, besser beim Kochen mit Xylol bromwasserstoffsaures Carvacrylamin (W., Sch.). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Kälte entsteht Carvenonoxim (B.).

1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocarvon, gelöst in Eisessig-Bromwasserstoff, und Brom (Wallach, Schrader, *A.* **279**, 389). Aus Bisnitrosocaron (Ausgangsmaterial d-Carvon) und HBr in Eisessig oder Alkohol (Baeyer, *B.* **28**, 1597). Aus rechtsdrehendem Oxycaron $(CH_3)(HO)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO—CH\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2$ und HBr in Eisessig (Baey., Baumgärtel, *B.* **31**, 3214). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 68—70° (Baey.), 69—70° (W., Sch.). — Liefert beim Schütteln mit Natronlauge 8-Brom-p-menthanol-(1)-on-(2) (Baey., Bau., *B.* **31**, 3211).

1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Dibromtetrahydrocarvon in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom oder aus linksdrehendem Dihydrocarvon, gelöst in Eisessig-Bromwasserstoff, und 2 Mol.-Gew. Brom (Wallach, *A.* **286**, 127). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (Liebisch, *A.* **246**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 661). F: 88—89° (W.).

b) ***Aktives p-Menthanon-(2), akt. Carvomenthon, akt. Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Konfiguration am C-Atom 4 dem l-Carvon entsprechend; Antipode des unter a) aufgeführten Tetrahydrocarvons).

1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3\cdot BrC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem Dihydrocarvon, gelöst in

Eisessig-Bromwasserstoff, und Brom (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 389; **286**, 127). — Krystalle (aus Äther). F: 69—70°.

1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3$. Gleicht völlig dem Antipoden (S. 35) (WALLACH, *A.* **286**, 127).

c) ***Inaktives p-Menthanon-(2), inakt. Carvomenthon, inakt. Tetrahydrocarvon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von inakt. Tetrahydrocarveol (Bd. VI, S. 27) mit Chromsäure in Eisessig (WALLACH, *A.* **277**, 133; *B.* **28**, 1962). Aus 2-Chlor-p-menthen-(1) (Bd. V, S. 85) durch Einw. von Schwefelsäure (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2552). — Öl, dessen Geruch mehr an Carvon als an Menthon erinnert. Kp: 220—221° (W., *A.* **277**, 135; *B.* **28**, 1962). D^{20}: 0,904 (W., *A.* **277**, 135), 0,9055 (W., *B.* **28**, 1962); D_4^{25}: 0,9065 (MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 858). n_D^{20}: 1,45539 (W., *A.* **277**, 135). — Tetrahydrocarvon kondensiert sich mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff zu einer Verbindung $C_{24}H_{28}O_2$ (s. bei Benzaldehyd, Syst. No. 622) (W., *A.* **305**, 266, 275). Verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer unbeständigen Verbindung (W., *A.* **277**, 135). Weitere Angaben über chemisches Verhalten s. bei akt. Tetrahydrocarvon.

Oxim, Tetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8{:}N \cdot OH$. *B.* Aus inakt. Tetrahydrocarvon, salzsaurem Hydroxylamin und KOH in wäßr.-alkoh. Lösung (WALLACH, *A.* **277**, 133). — Nadeln (aus Petroläther). F: 105° (W., *A.* **277**, 134). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Petroläther (W., *A.* **277**, 134). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht das ursprüngliche Keton (W., *A.* **277**, 134). Durch Behandlung des Oxims mit PCl_5 in Chloroform (W., *A.* **277**, 135) oder mit Eisessig-Schwefelsäure (W., *A.* **312**, 203) entsteht das (in zwei Modifikationen auftretende) Lactam der ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure $\begin{matrix} HN \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3179). Einw. von P_2O_5 auf das Oxim führt zur Bildung von 3-Methoäthyl-hepten-(5)-nitril-(1) (Bd. II, S. 457) (W., *A.* **277**, 159; **323**, 332).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Platten (aus Methylalkohol). F: 174° (WALLACH, *B.* **28**, 1962).

8-Chlor-p-menthanon-(2), Dihydrocarvonhydrochlorid, Chlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OCl = CH_3 \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Dihydrocarvon und Chlorwasserstoff (BAEYER, *B.* **28**, 1594). — Liefert mit Äthylnitrit und Acetylchlorid Bisnitrosochlortetrahydrocarvon.

Bisnitrosochlortetrahydrocarvon $C_{20}H_{32}O_4N_2Cl_2 = N_2O_2\left[-(CH_3)C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CCl(CH_3)_2\right]_2$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, *B.* **35**, 3090; WIELAND, *A.* **329**, 244. — *B.* Aus inakt. Dihydrocarvonhydrochlorid, Äthylnitrit und Acetylchlorid unter Kühlung (BAEYER, *B.* **28**, 1594). — Nadeln. F: 142°. — Mit alkoh. Salzsäure entsteht 1.8-Dichlor-p-menthanon-(2).

1.8-Dichlor-p-menthanon-(2), Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OCl_2 = CH_3 \cdot ClC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen des inakt. Bisnitrosochlortetrahydrocarvons mit alkoh. Salzsäure (BAEYER, *B.* **28**, 1596). Aus inakt. Bisnitrosocaron und alkoh. Salzsäure (B., *B.* **28**, 1597). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 66—68° (aus Bisnitrosochlortetrahydrocarvon), 68—70° (aus Bisnitrosocaron).

8-Brom-p-menthanon-(2), Dihydrocarvonhydrobromid, Bromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{17}OBr = CH_3 \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Dihydrocarvon und Bromwasserstoff (BAYER, *B.* **28**, 1592, 1594). — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat Dihydrocarvon und Carvenon.

Bisnitrosobromtetrahydrocarvon $C_{20}H_{32}O_4N_2Br_2 = N_2O_2\left[-(CH_3)C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CBr(CH_3)_2\right]_2$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, *B.* **35**, 3090; WIELAND, *A.* **329**, 244. — F: ca. 140° (BAEYER, *B.* **28**, 1594).

1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), Dibromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}OBr_2 = CH_3 \cdot BrC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}CH \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden aktiven Komponenten (S. 35) (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 389). Man läßt 10 g inakt. p-Menthantriol-(1.2.8) (Bd. VI, S. 1069), verteilt in wenig Eisessig, mit 50 ccm konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure 3—4 Stdn. stehen und fügt dann 9 ccm Brom hinzu (WALLACH, *A.*

286, 129). Aus inakt. Bisnitrosobromtetrahydrocarvon (S. 36) mit Eisessig-Bromwasserstoff (BAEYER, *B.* **28**, 1596). Aus inakt. Bisnitrosocaron und alkoh. Bromwasserstoffsäure (B., *B.* **28**, 1597). — Tafeln (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (SOMMERFELD, *A.* **286**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 660, 772). F: 96—97° (W., SCH., *A.* **279**, 389; **286**, 127). 96—100° (B.). In Alkohol schwerer löslich als die akt. Komponenten (W., SCH., *A.* **286**, 127).

1.8.x-Tribrom-p-menthanon-(2), Tribromtetrahydrocarvon $C_{10}H_{15}OBr_3$. *B.* Aus den akt. Komponenten (WALLACH, *A.* **286**, 128). — F: 65°.

d) ***Tetrahydrocarvon-Derivate, deren sterische Beziehungen zu den unter a) bis c) aufgeführten Verbindungen unbekannt sind.***

1.6.8-Tribrom-p-menthanone-(2), Tribromtetrahydrocarvone $C_{10}H_{15}OBr_3 = CH_3\cdot BrC\Big<{}^{CHBr\cdot CH_2}_{CO—CH_2}\Big>CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 30 ccm einer Lösung von 1 Vol. Brom in 2 Vol. Eisessig in ein abgekühltes Gemisch von 30 g Carvon und 60 ccm Eisessig-Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* **286**, 119). — Die inakt. Form bildet monoklin prismatische (SOMMERFELD, *A.* **286**, 141; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 661) Krystalle (aus Essigester). F: 74—76° (W.). — Beim Einleiten von NH_3 in eine amylalkoholische Lösung des flüssigen aktiven oder des krystallisierten inaktiven Tribrom-p-menthanons bildet sich ein Aminoketon $C_{10}H_{15}ON$ (s. u.) (W., OHLIGMACHER, *A.* **305**, 246).

Aminoketon $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{13}O(NH_2)$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine gekühlte, amylalkoholische Lösung des aktiven oder inaktiven 1.6.8-Tribrom-p-menthanons-(2) (s. o.) (W., O., *A.* **305**, 246). — Braunes Öl. — Durch Einw. von Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{10}H_{13}(OH)\!:\!N\cdot OH$ (s. u.). Durch längere Einw. von Alkalien wird Carvenolid (Syst. No. 2461) gebildet. — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Schwach gelb gefärbtes Pulver. Zerfällt bei der trocknen Destillation in HCl und eine isomere Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{15}O_2N = C_{10}H_{13}(OH)\!:\!N\cdot OH$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des Aminoketons $C_{10}H_{15}ON$ (s. o.) durch Einw. von überschüssigem Hydroxylamin (W., O., *A.* **305**, 247). — Nadeln (aus Methylalkohol oder heißem Wasser). Schmelzpunkt der akt. Verbindung 100°, der inakt. Verbindung 105°. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Hydroxylamin und Carvenolid gespalten.

Verbindung $C_{10}H_{15}ON$. *B.* Durch trockne Destillation des salzsauren Salzes des Aminoketons $C_{10}H_{15}ON$ (s. o.) (W., O., *A.* **305**, 248). — Krystalle. Schmelzpunkt der akt. Verbindung 165—167°. Löslich in konz. Säuren in der Kälte, in verdünnten erst beim Erwärmen. HCl fällt aus der Chloroformlösung kein Hydrochlorid.

Oxim des 1.4.6.8-Tetrabrom-p-menthanons-(2), Tetrabromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{15}ONBr_4 = CH_3\cdot BrC\Big<{}^{CHBr——CH_2}_{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}\Big>CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocarvoxim (S. 152) und Brom in Chloroformlösung (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 278). — Krystalle (aus Chloroform). F: 134—135°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol.

1.6.8.9-Tetrabrom-p-menthanone-(2), Tetrabromtetrahydrocarvone, Carvontetrabromide $C_{10}H_{14}OBr_4 = CH_3\cdot BrC\Big<{}^{CHBr\cdot CH_2}_{CO—CH_2}\Big>CH\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Neben einem flüssigen Isomeren beim Zusetzen von 6,6 ccm Brom zu der im Kältegemisch befindlichen Lösung von 10 ccm akt. bezw. inakt. Carvon in 10 ccm Eisessig (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 390; *A.* **286**, 120). — Die aktiven Modifikationen bilden rhombisch-bisphenoidische (LIEBISCH, *A.* **286**, 142; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 661) Krystalle und schmelzen bei 120—122°. Die inakt. Modifikation bildet monoklin-prismatische Krystalle (L.) und schmilzt bei 112° bis 114°, nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 107—109°. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Carvon reduziert (W., *A.* **286**, 123).

1.4(?).6.8.9-Pentabrom-p-menthanone-(2), Pentabromtetrahydrocarvone, „Carvonpentabromide" $C_{10}H_{13}OBr_5 = CH_3\cdot BrC\Big<{}^{CHBr\cdot CH_2}_{CO—CH_2}\Big>CBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$ (?). Zur Konstitution vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 723.

a) Hochschmelzende Carvonpentabromide, α-Pentabromtetrahydrocarvone. *B.* Aus flüssigem Carvontetrabromid (das beim Bromieren von Carvon als Nebenprodukt neben dem festen Tetrabromid entsteht) und Brom (WALLACH, *A.* **286**, 122). — Die akt. Formen bilden monoklin-sphenoidische (LIEBISCH, *A.* **286**, 143; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 662) Tafeln (aus Chloroform + Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 142—143°. Die inakt. Form (durch Mengen hergestellt) schmilzt bei 124—126°. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Carvon reduziert.

b) Niedrigschmelzende Carvonpentabromide, β-Pentabromtetrahydrocarvone. *B.* Aus festem Carvontetrabromid (s. o.), gelöst in CCl_4, und 2 At.-Gew. Brom (W.). — F: 86—87°. Die durch Mengen erhaltene inakt. Form schmilzt bei 96—98°.

Oxim des 4-Nitroso-p-menthanons-(2), Nitrosotetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{18}O_2N_2$ $= CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>C(NO)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Oxims des 4-Hydroxylamino-p-menthanons-(2) (Carvenon-Oxaminoxim) mit gelbem HgO in Methylalkohol (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2527). — Blaue Krystalle (aus Petroläther). F: 113—115°.

9. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3), p-Menthanon-(3), Menthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Die Formel des p-Menthanons-(3) enthält 2 asymmetrische C-Atome. Die hiernach möglichen beiden diastereoisomeren Formen nebst den paarweise dazu gehörigen optischen Antipoden[1]) tragen die Bezeichnung Menthon und Isomenthon (vgl. die entsprechende Nomenklatur der p-Menthanole-(3) in Bd. VI, S. 28). Infolge der großen Leichtigkeit, mit der die beiden Diastereoisomeren ineinander überzugehen vermögen, sind bisher nur wenige sterisch einheitliche p-Menthanone-(3) bekannt; die Mehrzahl der meist als „Menthone" schlechthin bezeichneten Präparate ist als Stereoisomerengemisch zu betrachten[2]).

a) ***Linksdrehendes p-Menthanon-(3), gewöhnliches Links-Menthon, l-Menthon*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Frage der sterischen Einheitlichkeit vgl. auch TUTIN, KIPPING, *Soc.* **85**, 66.

Vorkommen. Im äther. Öl von Hedeoma pulegioides, neben d-Isomenthon (BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 881). Neben Menthol im amerikanischen Pfefferminzöle (POWER, KLEBER, *Ar.* **232**, 647) und im russischen Pfefferminzöle (ANDRES, ANDREJEW, *B.* **25**, 617; SCHINDELMEISER, *C.* **1906** II, 1764). Pfefferminzöl enthält bis zu 30% Menthon; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 550 ff. Menthon von unbekanntem Drehungssinn — wahrscheinlich gleichfalls l-Menthon — findet sich: Im Bourbongeraniumöl (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] **19**, 788; SCHIMMEL & Co., Ber. April **1904**, 50); im Öl von Bystropogon origanifolius (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** II, 1208); im Poleiöl (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 192). Über die Bildung des Menthons in der Pflanze vgl. CHARABOT, *C. r.* **130**, 518; *A. ch.* [7] **21**, 207.

Bildung und Darstellung. B. Durch Isomerisation des Rhodinals (Bd. I, S. 747) neben diesem bei der Oxydation des Rhodinols mit Chromsäuregemisch (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 737; BOU., *Bl.* [3] **23**, 464). Menthonoxim entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Rhodinaloxim (BA., BOU.). l-Menthon entsteht ferner durch Oxydation von l-Menthol durch Chromsäuregemisch (BECKMANN, *A.* **250**, 325) oder durch Manganisalze (LANG, D. R. P. 166357; *C.* **1906** I, 1065). — Über synthetische Bildungsweisen von Menthonen s. S. 43 unter f und g. — *Darst.* Man schüttelt eine auf 30° erwärmte Lösung von 60 g $K_2Cr_2O_7$ und 50 g konz. Schwefelsäure in 300 g Wasser mit 45 g l-Menthol, indem man die Temperatur bei 55° hält, extrahiert das erkaltete Produkt mit Äther, schüttelt die äther. Lösung mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge, verdunstet sie hierauf und destilliert den Rückstand rasch mit Wasserdampf (BECKMANN, *A.* **250**, 325).

Physikalische Eigenschaften. Schwach nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit, welche abweichend von Menthol bitter und nicht kühlend schmeckt (BECKMANN, *A.* **250**, 327). Menthon erstarrt im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch zu Krystallen vom Schmelzpunkt —6,6° (VANSTONE, *Soc.* **95**, 603). Kp: 207° (BE.). D^{15}: 0,8971 (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 469). $D^{17,5}$: 0,894 (KISHNER, Ж. **27**, 471); D^{20}_{20}: 0,8960 (BE.); D^{24}: 0,8934 (BINZ, *Ph. Ch.* **12**, 727). Wenig löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln (BE.). Löslich in 3 Vol.-Proz. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *A.* **250**, 328; BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 532. Erstarrungspunkt von Gemischen von l-Menthon mit l-Menthol: VANSTONE. Molekulare Siedepunktserhöhung: 62,5° (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 512. n_D^{20}: 1,4525; n_D^{20}: 1,4490 (BE.); n_D^{20}: 1,450—1,451 (SCH. & Co.). $[\alpha]_D$: —26,04° (KISHNER, Ж. **27**, 471), —29,17° (SCH. & Co.); $[\alpha]_D^{20}$: —27,75° (TUBANDT, *A.* **339**, 46), —28,18° (BE.); $[\alpha]_D^{20}$: —27,67° (BINZ). $[\alpha]_D^{20}$: —24,83° (10 g in 100 ccm alkoh. Lösung) (T.). Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224.

Chemisches Verhalten[3]). l-Menthon verwandelt sich bei längerem Aufbewahren teilweise in das diastereoisomere rechtsdrehende Isomenthon (d-Isomenthon) (S. 41) (BECKMANN, *A.* **250**, 351; vgl. auch TUBANDT, *A.* **339**, 42). Dieselbe „Inversion" verläuft, namentlich in der Wärme, sehr rasch unter dem Einfluß von konz. Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure,

---

[1]) Zieht man noch das Vorliegen von partieller Racemie in Betracht (vgl. BECKMANN, *B.* **42**, 850), so wird die Zahl der möglichen Isomeren natürlich größer.

[2]) d-Menthon und dl-Menthon sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 110, 124) in reinem Zustande isoliert worden.

[3]) Die hier folgenden Angaben beziehen sich zum Teil auch auf mehr oder weniger invertierte Menthon-Präparate.

Eisessig) oder von alkoh. Alkali (BE., *A.* **250**, 334; *B.* **42**, 846; vgl. auch T., *A.* **339**, 48; BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 884). Bei dieser Inversion tritt vermutlich die Enolform des Menthons als Zwischenprodukt auf (BE., *A.* **250**, 360, 366; MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 571). Geschwindigkeit der Inversion durch Natriumäthylat, Amine und Säuren in alkoh. Lösung: T., *A.* **339**, 53, 87. Geschwindigkeit der Inversion durch Alkoholate und Säuren in verschiedenen Alkoholen, Alkohol-Wassergemischen, indifferenten Lösungsmitteln: T., *A.* **354**, 259. Bestimmung des Säurecharakters organischer Verbindungen durch Messung der Geschwindigkeit der Inversion durch Natriumäthylat in Gegenwart dieser Verbindungen: VORLÄNDER, *B.* **36**, 273; T., *A.* **339**, 70. — l-Menthon liefert bei Belichtung in wäßr.-alkoh. Lösung 2.6-Dimethyl-octansäure-(8) (Bd. II, S. 357) und rechtsdrehendes 2.6-Dimethyl-octen-(3)-al-(8) (Bd. I, S. 747) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **40**, 2419; **42**, 1510; *R. A. L.* [5] **16** I, 838; **18** I, 317; *A. ch.* [8] **11**, 435). Bei der Belichtung von Menthon in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser entsteht akt. 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) („Oxymenthylsäure") (Bd. III, S. 719) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **42**, 1513; *R. A. L.* [5] **18** I, 319). Bei der Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure bildet sich gleichfalls vorwiegend Oxymenthylsäure (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 371). Menthon gibt, mit CAROschem Reagens behandelt, das bei 47° schmelzende Lacton (Syst. No. 2459) der 2.6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) (Bd. III, S. 357) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3628; **33**, 860). Bei der Oxydation durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung erhält man d-β-Methyl-adipinsäure (MANASSE, RUPE, *B.* **27**, 1819; vgl. SPERANSKI, Ж. **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221), d-Brenzweinsäure (wahrscheinlich neben dl-Brenzweinsäure) und andere Produkte (MARKOWNIKOW, Ж. **35**, 238; *C.* **1903** II, 288; vgl. auch Ж. **35**, 389; *C.* **1903** II, 289; *A.* **336**, 309). Beim Erhitzen von l-Menthon mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 100° entsteht rechtsdrehendes 4-Nitro-p-menthanon-(3) (S. 45) (KONOWALOW, Ж. **27**, 410; *C. r.* **121**, 653; K., ISHEWSKI, *B.* **31**, 1478). Behandlung von Menthon mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure liefert das Oxim der 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) (Bd. III, S. 719) und wenig Bisnitroso-l-menthon (S. 40) (BAEYER, MANASSE, *B.* **27**, 1914); bei Anwendung von Äthylnitrit und Acetylchlorid steigt die Ausbeute an Bisnitrosomenthon beträchtlich (B., *B.* **28**, 1586). l-Menthon liefert durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung bei Überschuß von nascentem Wasserstoff nur Menthol, und zwar ein Gemisch von l-Menthol mit wenig d-Isomenthol; durch Reduktion mit Natrium bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, entsteht daneben etwas Menthonpinakon $C_{20}H_{38}O_2$ (Bd. VI, S. 757) (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 18). Menthon liefert mit Brom in Chloroform eine ölige Verbindung $C_{10}H_{17}OBr_3$ (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 376), die unter Abspaltung von HBr leicht in 2.4-Dibrom-menthon (S. 45) übergeht (BE., ME., *A.* **289**, 376; BE., EICKELBERG, *B.* **29**, 418). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die alkoh. Lösung von Menthon entsteht neben Dibrommenthon auch Thymol (ODDO, *G.* **27** II, 112). Menthon gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom unter Eiskühlung etwa 60% 2.4.5.6[1].6[2].6[2]-Hexabrom-thymol (Bd. VI, S. 541) und 10—12% 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 40). Setzt man Menthon unter Kühlung zu PCl_5, das mit Petroläther überschichtet ist, so entsteht 3-Chlor-p-menthen-(3) (Bd. V, S. 89) neben wenig 3.3-Dichlor-p-menthan (Bd. V, S. 50) (BERKENHEIM, *B.* **25**, 694). P_2O_5 reagiert bei gelindem Erwärmen heftig mit Menthon und erzeugt vorwiegend inaktive Diterpene $C_{20}H_{32}$ (Kp: 320—325°) sowie wenig Terpene $C_{10}H_{16}$ (Kp: 170—173°) (BERK., *B.* **25**, 692). Erhitzt man 3 Mol.-Gew. Menthon mit 1 Mol.-Gew. P_2S_3 auf 140°, so erhält man unter H_2S-Entwicklung Menthen, Thiomenthon und Bis-p-menthenyl-sulfid $(C_{10}H_{17})_2S$ (Bd. VI, S. 61) (SPERANSKI, Ж. **38**, 1346; *C.* **1907** I, 1746). Auch beim Einleiten von H_2S in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte alkoh. Lösung von Menthon entsteht Bis-p-menthenyl-sulfid (FROMM, *B.* **41**, 3661). Menthon verbindet sich leicht mit Hydroxylamin (BECKMANN, *A.* **250**, 330), aber nicht mit $NaHSO_3$ (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* **41**, 51).

Behandelt man Menthon in Äther mit Allyljodid und Zink (SAIZEW, Ж. **41**, 105; *C.* **1909** I, 1402) oder mit Allylbromid und Magnesium (JAWORSKI, Ж. **40**, 1746; *C.* **1909** I, 856; *B.* **42**, 437), so entsteht 1-Methyl-4-methoäthyl-3-[propen-(3[2])-yl]-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 95). Menthon verbindet sich mit Phenylacetylen bei Gegenwart von KOH zu dem Alkohol $CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \text{———————} CH_2\\ CH_2\cdot C(OH)(C:C\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 670) (ROMANOW, Ж. **37**, 657; *C.* **1905** II, 1021). Beim Einleiten von HCl in ein stark gekühltes Gemisch aus Menthon und Benzaldehyd entsteht aktives 2-Chlor-2-benzyl-p-menthanon-(3) (Hydrochlorbenzalmenthon) (Syst. No. 644) (WALLACH, *B.* **29**, 1599; *A.* **305**, 262; vgl. MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 70). Öliges aktives 2-Benzal-p-menthanon-(3) (Syst. No. 648) wird in geringer Menge bei der Einw. von Benzaldehyd auf Menthon in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat erhalten (MARTINE, *C. r.* **133**, 42; *A. ch.* [8] **3**, 65). In gleicher Weise reagiert mit Benzaldehyd die aus Menthon und Natriumamid in Äther entstehende Natriumverbindung (M.). Menthon vereinigt sich in äther. Lösung in Gegenwart von Natrium mit Isoamylformiat zu 2-Formylmenthon (Oxymethylenmenthon) $C_{11}H_{18}O_2$ (Syst. No. 667) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 394). Gibt mit Orthoameisensäureester und 1 Tropfen Schwefelsäure den Äthyläther

des p-Menthen-(2 oder 3)-ols-(3) $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot C_2H_5$ (Bd. VI, S. 60) (ARBUSOW, Ж. 40, 642; C. 1908 II, 1340). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 190—200° (WALLACH, KUTHE, A. 276, 306) ein Gemisch der Formylderivate von l-Menthylamin, l-Isomenthylamin, l-Neomenthylamin und l-Isoneomenthylamin (TUTIN, KIPPING, Soc. 85, 74). Bei 50-stdg. Erhitzen von Menthon im Einschlußrohr auf 240° mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des p-Menthen-(2 oder 3)-ols-(3) (Bd. VI, S. 61) (MANNICH, HÂNCU, B. 41, 570). Bromessigester kondensiert sich in Benzol mit Menthon in Gegenwart von Zink zu der Verbindung $CH_3\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\text{———————}CH_2\\CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (WALLACH, THÖLKE, A. 323, 151). Bei der Einw. von Natrium und CO_2 auf Menthon in Äther werden p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) und p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.2 oder 2.4) gebildet (BRÜHL, B. 24, 3396; ODDO, G. 27 II, 97). Methylmagnesiumjodid reagiert mit Menthon in Äther unter Bildung von 1.3-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 47) (ZELINSKY, B. 34, 2882; ARBUSOW, Ж. 40, 644; C. 1908 II, 1340). Einw. von Allylhalogenid in Gegenwart von Zink oder Magnesium s. S. 39.

Bisnitroso-l-menthon $C_{20}H_{34}O_4N_2$ = $\left[CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>C(C_3H_7)-\right]_2N_2O_2$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, B. 35, 3090; WIELAND, A. 329, 244. Molekulargewicht in Benzol: BAEYER, B. 28, 652. — B. Entsteht in geringer Menge neben dem Oxim der 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) beim Eintröpfeln von Isoamylnitrit in ein Gemisch aus Menthon und konz. Salzsäure (BAEYER, MANASSE, B. 27, 1915). Beim Eintragen von 7,5 g Acetylchlorid in ein Gemisch aus 100 g Menthon und 50 g Äthylnitrit (B., B. 28, 1586). Aus dem Silbersalz der Menthonbisnitrosylsäure $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>C(N_2O_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 2221) durch Selbstzersetzung unter NO-Entwicklung und Silberabscheidung (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, R. A. L. [5] 18 II, 41). — Nadeln (aus Äther). F: 112,5° (B., M.). Unlöslich in Alkalien (B., M.). — Zerfällt mit absol.-alkoh. Salzsäure bei 0° in Menthonbisnitrosylsäure und 4-Chlor-p-menthanon-(3) (B., B. 28, 1587).

[l-Menthon]-oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. Zur Frage der sterischen Einheitlichkeit vgl. TUTIN, KIPPING, Soc. 85, 66. — B. Man läßt 20 Tle. l-Menthon in der $2^1/_2$-fachen Menge 90%igem Alkohol mit 12 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und etwas mehr als der berechneten Menge $NaHCO_3$ 1 Tag stehen (BECKMANN, A. 250, 330; vgl. GRASSI, G. 38 II, 32). — Krystalle. F: 58° (B., A. 250, 330), 59° (WALLACH, TUTTLE, A. 277, 157; B., B. 42, 848), 60—61° (MARTINE, A. ch. [8] 3, 121). Ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 60). Kp: 250—251° (W., T.). $[\alpha]_D^{20}$: —42,51° (in 10%iger alkoh. Lösung) (B., A. 250, 331; B. 42, 848); $[\alpha]_D$: —41,16° (0,42 g in 10 ccm Alkohol) (M.). — l-Menthonoxim ist gegen invertierende Agenzien viel beständiger als l-Menthon (B., B. 42, 847). Bei längerem Erhitzen von Menthonoxim im Einschlußrohr auf 250° entsteht in geringer Menge Menthonensäureamid (Bd. II, S. 456) (WALLACH, A. 278, 311). Menthonoxim liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium ein bläuliches Öl, das mit konz. Salzsäure Menthon und Hydroxylamin gibt (RIMINI, G. 26 II, 517). Menthonoxim liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (WALLACH, KUTHE, A. 276, 300) ein Gemisch von l-Menthylamin, l-Isomenthylamin, l-Neomenthylamin und l-Isoneomenthylamin (TUTIN, KIPPING, Soc. 85, 69). Einw. von $NaNO_2$ auf die essigsaure Lösung von Menthonoxim führt zur Bildung der Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (R., G. 26 II, 511). Beim Erhitzen von Menthonoxim mit Kali und etwas Wasser auf 220—230° erhält man 2.6-Dimethyl-octansäure-(8) (Bd. II, S. 357), eine Säure $C_{10}H_{20}O_3$ und andere Säuren (W., A. 296, 126). Bei gelindem Erwärmen von Menthonoxim mit P_2O_5 entsteht Menthonitril (Bd. II, S. 456) (W., T., A. 277, 157). Durch Behandlung von Menthonoxim mit PCl_5 in Chloroform entsteht eine sehr zersetzliche Verbindung $C_{10}H_{18}NCl$, die bei der Einw. von Wasser linksdrehendes Menthonisoxim $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2\\CH_2\cdot CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3179) neben einem flüssigen Isomeren liefert (BECKMANN, MEHRLÄNDER, A. 289, 381; vgl. WALLACH, TUTTLE, A. 277, 156; W., A. 312, 201; 329, 105; 332, 351; 346, 275). Dasselbe Menthonisoxim entsteht beim Erwärmen von Menthonoxim mit Essigsäureanhydrid und etwas P_2O_5 oder am leichtesten durch Einw. von konz. Schwefelsäure (W., A. 278, 304). Menthonoxim liefert beim Benzoylieren ein schwach rechtsdrehendes Benzoylderivat (Syst. No. 929) (W., A. 332, 351). — Hydrochlorid $C_{10}H_{19}ON + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 118—119° (BECKMANN, A. 250, 333). $[\alpha]_D^{20}$: —61,16° (in 10%iger alkoh. Lösung) (B.). Wird durch Wasser zersetzt (B.).

Pernitrosoverbindung aus [l-Menthon]-oxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N_2O_2$. B. Bei allmählichem Eintröpfeln einer konz. Lösung von 7 g $NaNO_2$ in ein Gemisch aus 10 g Menthonoxim (s. o.) und 20 ccm Eisessig (RIMINI, G. 26 II, 511). — Flüssig. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 130°. Konz. Schwefelsäure regeneriert Menthon.

[l-Menthon]-oxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{16}H_{21}O_5N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus l-Menthonoxim, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* 27, 1657). — Perlmutterglänzende Blättchen. F: 112°.

Azin des l-Menthons, Di-l-menthyliden-hydrazin, l-Menthazin $C_{20}H_{36}N_2 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot N:C_6H_8(CH_3)[CH(CH_3)_2]$. *B.* Aus l-Menthon und 50%igem Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (KISHNER, Ж. 39, 1246; *C.* 1908 I, 1178; vgl. auch K., Ж. 31, 896; *C.* 1900 I, 653; *J. pr.* [2] 64, 125). — Nadeln. F: 51° (K., Ж. 39, 1246; *C.* 1908 I, 1178). Kp_{40}: 218° (K., Ж. 39, 1249). $[\alpha]_D$: $-107,68°$ (c = 5,024; in Alkohol) (K., Ж. 39, 1246; *C.* 1908 I, 1178). Wandelt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck sowie beim Erhitzen in Petroleumlösung auf 240—280° teilweise in das Isomere vom Schmelzpunkt 83,5° (S. 42) um (K., Ж. 39, 1249; *C.* 1908 I, 1178). — Bei der Spaltung mit verd. Säuren entsteht ein Gemisch von linksdrehendem und rechtsdrehendem Menthon (K., Ж. 39, 1247). Natriumamalgam erzeugt eine bei 75° schmelzende Verbindung (K., Ж. 31, 900; *C.* 1900 I, 654).

[l-Menthon]-semioxamazon $C_{12}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst Semioxamazid in einigen Tropfen Salzsäure, fügt Menthon hinzu und schüttelt (KERP, UNGER, *B.* 30, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

[l-Menthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Menthon, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (FLATAU, LABBÉ, *Bl.* [3] 19, 788). Aus der Pernitrosoverbindung des l-Menthonoxims $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (S. 40), salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (RIMINI, *R. A. L.* [5] 9 I, 212). — Prismen. F: 184—184,5° (F., L.), 185° (R.), 186—187° (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 23, 465), 187—188° (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 132) (aus l-Menthon); 192—193° (aus der Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$) (R.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol (F., L.). $[\alpha]_D$: $-64°$ (in Chloralhydrat) (BECKMANN, *B.* 42, 849). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin l-Menthon-phenylsemicarbazon (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* 37, 3182).

[l-Menthon]-thiosemicarbazon $C_{11}H_{21}N_3S = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 155—157° (NEUBERG, NEIMANN, *B.* 35, 2053).

1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanthion-(3), p-Menthanthion-(3), Thio-l-menthon $C_{10}H_{18}S = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CS}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Menthon mit 1 Mol.-Gew. P_2S_3 auf 140°, neben anderen Produkten (SPERANSKI, Ж. 38, 1348; *C.* 1907 I, 1746). — Intensiv rosafarbene Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp: 217—220°. D_{15}^{15}: 0,9398. — Zersetzt sich beim Stehen unter H_2S-Entwicklung. Liefert mit $HgCl_2$ einen krystallinischen Niederschlag.

[l-Menthon]-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptol $C_{24}H_{30}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{———————} CH_2 \atop CH_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Zinksalz des p-Nitrobenzylmercaptans, Menthon und alkoh. Salzsäure (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* 40, 2008). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 171°.

b) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3), Rechts-Menthon (?), d-Menthon (?)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Blätteröl von Barosma pulchellum (SCHIMMEL & Co., Ber. April 1909, 98; *C.* 1909 I, 1566). — Aus der Fraktion Kp_5: 75—82°, α_D: $+6°54'$ (l = 100 mm) als Semicarbazon vom Schmelzpunkt 178—181° isoliert.

c) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3), rechtsdrehendes Isomenthon, d-Isomenthon*** („Rechts-Menthon") $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. die Vorbemerkung auf S. 38. Wurde als solches nicht frei von l-Menthon erhalten, aber in Form seines Oxim-Hydrochlorids und Semicarbazons. — *V.* Neben l-Menthon im äther. Öl von Hedeoma pulegioides (BARROWCLIFF, *Soc.* 91, 881). — *B.* Aus l-Menthon (S. 38) durch „Invertierung" mit konz. Säuren oder Alkalien oder bei längerem Stehen (BECKMANN, *A.* 250, 334; BA., *Soc.* 91, 883; vgl. auch KISHNER, Ж. 27, 490). Aus d-Isomenthol (Bd. VI, S. 41) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (BE., *J. pr.* [2] 55, 28; *B.* 42, 847). — Flüssig. Kp: 209—210° (BA.). D_{20}^{20}: 0,8988 (BA.). Höchstes beobachtetes Drehungsvermögen für das durch Invertierung gewonnene Präparat $[\alpha]_D$: $+47,1°$ (BA.), für das durch Oxydation von d-Isomenthol gewonnene Präparat $[\alpha]_D$: $+93,2°$ (BE., *B.* 42, 847). — Wird durch verd. Säuren und alkoh. Alkali zum Teil in l-Menthon umgewandelt (BE., *A.* 250, 344; vgl. dazu TUBANDT, *A.* 339, 41). Liefert durch Reduktion mit Natrium ein Mentholgemisch, das mit dem aus l-Menthon entstehenden übereinstimmt (BE., *J. pr.* [2] 55, 18). Liefert bei der

Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat dasselbe akt. ölige 2-Benzal-d-menthanon-(3) (Syst. No. 648) wie l-Menthon (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 65).

[d-Isomenthon]-oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. *B.* Aus seinem salzsauren Salz durch Soda (BECKMANN, *B.* **42**, 848). — Dickflüssig. D_{20}^{20}: 0,8857 (B., *A.* **250**, 337). $[\alpha]_D$: 41,0° (B., *B.* **42**, 848). Löslich in Säuren und Alkalien (B., *A.* **250**, 339). — Ist gegen invertierende Agenzien viel beständiger als d-Isomenthon (B., *B.* **42**, 847). Wird durch sukzessive Einw. von PCl_5 und von Natronlauge in linksdrehendes Isomenthonisoxim $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot CO\cdot NH}$ (?) (Syst. No. 3179) umgewandelt (B., MEHRLÄNDER, *A.* **289**, 384). — $C_{10}H_{19}ON + HCl$. *B.* Man leitet in die äther. Lösung des Oxims aus invertiertem Menthon HCl bis zur beginnenden Krystallabscheidung und krystallisiert aus Alkohol-Petroläther (B., *B.* **42**, 848). F: 132° (Bräunung). $[\alpha]_D$: +36,5°.

[d-Isomenthon]-oxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{16}H_{21}O_5N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus d-Isomenthonoxim, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* **27**, 1657). — Blättchen. F: 72°.

Azin des d-Isomenthons, Di-d-isomenthyliden-hydrazin $C_{20}H_{36}N_2 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot N:C_6H_8(CH_3)[CH(CH_3)_2]$. *B.* Aus invertiertem Menthon (Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon) und 50%igem Hydrazinhydrat in Alkohol (KISHNER, Ж. **39**, 1248; *C.* **1908** I, 1178). Bei 3-tägigem Erhitzen von l-Menthon mit 50%igem Hydrazinhydrat und Bariumoxyd auf 100° (K.). Aus dem stereoisomeren Azin (F: 51°) (S. 41) durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Erhitzen der Petroleumlösung auf 240—280° (K.). F: 83,5°. Kp_{19}: 195—197°. Etwas schwerer löslich in Alkohol als das stereoisomere Azin. $[\alpha]_D$ in Alkohol je nach der Art der Darstellung: +64,89°, +70,43°, +85,27°.

[d-Isomenthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße Nadeln. F: 154°; $[\alpha]_D$ (in Chloralhydrat): +46,5° (BECKMANN, *B.* **42**, 849; vgl. BE., *A.* **289**, 366; BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 882). In Alkohol leichter löslich als das Semicarbazon des l-Menthons (BA.).

d) ***Linksdrehendes p-Menthanon-(3) aus Buccoblätteröl*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (vielleicht l-Isomenthon. Redaktion dieses Handbuches). *V.* Im äther. Öl der Buccoblätter (von Barosma betulina und B. serratifolia) (BIAŁOBRZESKI, *C.* **1896** II, 551; KONDAKOW, *J. pr.* [2] **54**, 438; Ж. **28**, 878; *J. pr.* [2] **72**, 186; K., BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 54). — Nach Menthon riechendes Öl. Kp_{760}: 208,5—209,5° (K., BA.); Kp_{10}: 86° (K., *J. pr.* [2] **72**, 186). D_{19}^{19}: 0,9004; n_D: 1,45359 (K., BA.). α_D: −51° (K., *J. pr.* [2] **72**, 186). — Leicht invertierbar (K., *J. pr.* [2] **72**, 186). Liefert bei der Reduktion d-Menthol (Bd. VI, S. 41) und ein Pinakon (K., BA.; SKWORZOW, Ж. **42** II, 55). Liefert ein Azin vom Schmelzpunkt 80°, ein in Alkohol schwer lösliches Semicarbazon vom Schmelzpunkt 180° und ein in Alkohol leichter lösliches Semicarbazon vom Schmelzpunkt 123°.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. Sirup. Erstarrt nicht in der Kälte (K., *J. pr.* [2] **72**, 186). Kp_{12}: 130—133°; Kp_{20}: 140—143°; D_0^0: 0,9763; $D_{18,5}^{18,5}$: 0,9627; löslich in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien (K., *J. pr.* [2] **54**, 439; Ж. **28**, 878).

e) ***Linksdrehendes p-Menthanon-(3) aus Pulegon, „P-Menthon"*** [1]) $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pulegonhydrobromid (S. 44) und Zinkstaub in Alkohol (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 24; MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 115). — Kp_{16}: 94—95°; D_{14}^{14}: 0,9178; $[\alpha]_D^{14}$: −22,29° (M.). — Wird durch konz. Schwefelsäure rechtsdrehend (B., P.). Bei tagelanger Einw. von 20%iger Schwefelsäure oder von Alkalien entsteht ein rechtsdrehendes Produkt, das Menthon (Schmelzpunkt des Oxims: 59—60°) enthält (M., *A. ch.* [8] **3**, 130). P-Menthon liefert bei der Reduktion mit Natrium und Äther (B., P.) oder mit Natrium und Alkohol (M.) unter anderem l-Menthol. Bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Chloroform entsteht ein öliges Dibromderivat, welches beim Erhitzen mit Chinolin in Thymol übergeht (M., *A. ch.* [8] **3**, 118). Verhält sich Benzaldehyd gegenüber anders als l-Menthon (M., *A. ch.* [8] **3**, 132). Durch Erhitzen von P-Menthon mit Ammoniumformiat auf 190—200° erhält man rechtsdrehendes Formyl-P-menthylamin und linksdrehendes P-Menthylamin (M., *A. ch.* [8] **3**, 123).

[P-Menthon]-oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 88—89° (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 119; vgl. BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 26). Weniger leicht löslich in Methylalkohol als das gewöhnliche l-Menthon-oxim (M.). $[\alpha]_D$:

[1]) „P" soll die Beziehung zum Pulegon ausdrücken; ein Zusammenhang mit den Pulegomentholen von Bd. VI, S. 42 besteht jedoch nicht. Ist nach BECKMANN (*B.* **42**, 850) vielleicht als Halbracemat aufzufassen (vgl. S. 38 Anm. 1).

$-35,4^0$ (0,42 g in 10 ccm Alkohol) (M.). — Geht durch Auflösen in eiskalter Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf $80-90^0$ in das gewöhnliche linksdrehende l-Menthon-isoxim $CH_3\cdot HC<^{CH_2-\!-\!-CH_2}_{CH_2\cdot CO\cdot NH}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3179) über (M.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehendes P-Menthylamin (M.). Wird durch verd. Schwefelsäure (D: 1,17) in seine Komponenten gespalten, wobei zugleich ein Teil des regenerierten P-Menthons in gewöhnliches l-Menthon verwandelt wird (M.). Läßt sich durch Behandlung mit Chlorwasserstoff nicht in Isomere zerlegen (BECKMANN, *B.* **42**, 850).

[P-Menthon]-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 177^0 (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 131).

f) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) aus aktiven Methyl-methoäthyl-cyclohexanon-carbonsäuren*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Die Rechtsdrehung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß invertierende Agenzien bei der Darst. nicht ausgeschlossen wurden. — *B.* Aus akt. 4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 327). Aus akt. 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifung mit verd. Schwefelsäure und CO_2-Abspaltung (KÖTZ, SCHWARZ, *A.* **357**, 212). Aus dem Calciumsalz der akt. β'-Methyl-α-isopropyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 728) durch trockne Destillation mit Natronkalk (K., SCH.). — Flüssigkeit von intensivem Pfefferminzgeruch. Kp: $205-206^0$; D^{19}: 0,802; $[\alpha]_D$: $+30,20^0$ (in $7,57\,^0/_0$iger alkoh. Lösung) (K., SCH.). Kp: $206-208^0$; D^{18}: 0,898; $[\alpha]_D$: $+11,68^0$ (K., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehendes Menthol (K., H.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: $184-185^0$ (K., H.), 185^0 (K., SCH.).

g) ***Rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Die Rechtsdrehung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß in alkal. Medium gearbeitet wurde. — *B.* Durch Behandeln der aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (S. 15) und Natriumamid in Gegenwart von Äther oder Benzol entstandenen Natriumverbindung mit Isopropyljodid am Rückflußkühler (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 130). — Kp: $207-209^0$. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol Menthol (F: $42-43^0$).

h) ***Aktives (?) p-Menthanon-(3) aus 4-Methyl-1-methoäthyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methyl-1-methoäthyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) (aus Pulegon) durch methylalkoholische Kalilauge (LESER, *C. r.* **134**, 1116). — Kp: $207-208^0$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: $179-180^0$ (L.).

i) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus 5-Isonitroso-p-menthen-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Isonitroso-p-menthen-(3) (S. 80) [aus schwach rechtsdrehendem p-Menthen-(3)] mit Zinkstaub und Essigsäure, neben Aminomenthen (?) (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 399). — Öl. Kp: $204-206^0$. D^{18}: 0,9071. — Das Oxim schmilzt bei 82^0.

k) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus Thymomenthol, Thymomenthon***[1]) $C_{10}H_{18}O = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des α- und β-Thymomenthols (Bd. VI, S. 42) mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig bei 0^0 (BRUNEL, *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 569). — Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des natürlichen Menthons. Kp: 212^0. D^0: 0,911. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Liefert bei der Reduktion durch Natrium und Alkohol oder Nickel und Wasserstoff β-Thymomenthol. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 80^0 (B., *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 570).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 159^0 (B., *C. r.* **140**, 793; *Bl.* [3] **33**, 570).

2.4-Dibrom-thymomenthon $C_{10}H_{16}OBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6OBr_2\cdot CH_3$ s. S. 45.

---

[1]) Nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] ist von PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 111, 124) nachgewiesen worden, daß Thymomenthon die zu l-Menthon gehörige Racemform ist.

l) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus Menthenonen*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CH \cdot CH(CH_3)_2$. Nach WALLACH (Privatmitt.) vielleicht Gemisch von Stereoisomeren[1]. — *B.* Man reduziert p-Menthen-(1)-on-(3) (S. 74—75) oder inakt. p-Menthen-(3)-on-(5) (S. 80) mit Natrium in Äther zu dem entsprechenden Menthol und oxydiert dieses mit Chromsäure (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 272). — Nur in Form von Derivaten isoliert. — Oxim. F: 77—79° (W., M.), 82° (W.). — Semicarbazon. F: 210—212° (W., M.).

m) ***Inaktives p-Menthanon-(3) aus inakt. 4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester*** $C_{10}H_{18}O$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht im Gemenge mit etwas 1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexanon-(3), wenn man inakt. β-Methyl-pimelinsäureester (Bd. II, S. 695) durch Natrium zu Methyl-cyclohexanon-carbonsäureester kondensiert, den nicht ganz einheitlichen Methyl-cyclohexanon-carbonsäureester mit Isopropyljodid und Natriumäthylat in Methylmethoäthyl-cyclohexanon-carbonsäureester überführt und diesen mit konz. alkoh. Kali kocht; bei der Oximierung des so entstandenen Ketongemisches erhält man neben einem flüssigen Anteil das krystallisierte Oxim eines p-Menthanons-(3) (EINHORN, KLAGES, *B.* **34**, 3795, 3797).

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8{:}N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 78—80° (E., K., *B.* **34**, 3797).

n) ***Derivate von p-Menthanon-(3)*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CH \cdot CH(CH_3)_2$, ***deren sterische Beziehungen zu den unter a) bis m) beschriebenen p-Menthanonen-(3) unbekannt sind.***

4-Chlor-p-menthanon-(3), 4-Chlor-menthon $C_{10}H_{17}OCl$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CCl \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Menthonbisnitrosylsäure beim Eintragen von 1 Tl. Bisnitroso-l-menthon (S. 40) in 7 Tle. bei 0° gesättigter alkoh. Chlorwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* **28**, 1587). — Öl. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig akt. p-Menthen-(3)-on-(5) (S. 80).

8-Chlor-p-menthanon-(3), 8-Chlor-menthon, Pulegonhydrochlorid $C_{10}H_{17}OCl$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CH \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Man trägt 10 ccm Pulegon (S. 81—82) unter Kühlung in 400 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff ein und gießt nach $^1/_4$ Stde. auf Eis (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 653). — Krystalle (aus Ligroin). F: 24—25°. — Regeneriert mit methylalkoholischem Kali leicht Pulegon.

2-Brom-p-menthanon-(3), 2-Brom-menthon $C_{10}H_{17}OBr$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 - CH_2 \atop CHBr \cdot CO}\!>\!CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Oxymethylen-menthon (Syst. No. 667), 3 Mol.-Gew. NaOH und 2 Mol.-Gew. Brom in Methylalkohol (BRÜHL, *B.* **37**, 2078, 2177). — Öl. Kp_{15-16}: 102—108°; mit Wasserdampf flüchtig (B., *B.* **37**, 2078). — Färbt sich unter HBr-Entwicklung braunrot (B., *B.* **37**, 2078, 2177). Gibt beim Kochen mit „aktiviertem" Natriummethylat in Xylol Oxymethylenmenthon (B., *B.* **37**, 2078, 2177).

8-Brom-p-menthanon-(3), 8-Brom-menthon, Pulegonhydrobromid $C_{10}H_{17}OBr$ = $CH_3 \cdot HC\!<\!{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO}\!>\!CH \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Man leitet trocknen Bromwasserstoff in eine Lösung von Pulegon in Petroläther (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 21). — Wetzsteinartige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 40,5° (B., P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (B., P.). $[\alpha]_D$: —33,88° (in 20%iger alkoh. Lösung) (B., P.). — Beständig gegen verdünnte kalte Natronlauge und warme Sodalösung (B., P.). Gibt bei längerem Erhitzen mit Bleihydroxyd 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (HARRIES, RÖDER, *B.* **32**, 3368). Beim Erwärmen der äther. Lösung mit Ag_2O (B., P.), beim Behandeln der alkoh. Lösung mit basischem Bleiacetat oder beim Destillieren mit Chinolin (H., R.) wird Pulegon regeneriert. Beim Kochen von Pulegonhydrobromid mit basischem Bleinitrat und Methylalkohol entstehen linksdrehendes (α-)Isopulegon und Pulegon (H., R.). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub entsteht P-Menthon (B., P., *A.* **262**, 24; MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 115).

---

[1]) Nach PICKARD, LITTLEBURY (*Soc.* **101**, 112 Anm.) anscheinend Gemisch von Menthon und Isomenthon.

Akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3), akt. 2.4-Dibrom-menthon[1] $C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CHBr\cdot CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in die Lösung von 1 Mol.-Gew. l-Menthon oder invertiertem Menthon (Gemisch von l-Menthon und d-Isomenthon) in 4 Tln. Chloroform entsteht eine ölige Verbindung $C_{10}H_{17}OBr_3$, die spontan in Dibrommenthon übergeht (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* **29**, 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Für die Lösung in CCl_4 ist $[\alpha]_D = +199,4^0$ (c = 3,05). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Menthon zurückverwandelt. Beim Kochen mit Chinolin entsteht Thymol. Hydroxylamin erzeugt das Oxim $C_{10}H_{16}Br(OH):N\cdot OH$ (Syst. No. 739).

Inakt. **2.4-Dibrom-p-menthanon-(3), 2.4-Dibrom-thymomenthon** [$C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CH_2\\ CHBr\cdot CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$. (Formuliert analog dem akt. 2.4-Dibrom-menthon. Redaktion dieses Handbuchs). — *B.* Aus Thymomenthon und 2 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von Chloroform (BRUNEL, *C. r.* **150**, 1529). — Prismen (aus Alkohol). F: 97°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Chinolin in Thymol über.

4.5-Dibrom-p-menthanon-(3), 4.5-Dibrom-menthon $C_{10}H_{16}OBr_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CHBr\\ CH_2 — CO}>CBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus schwach aktivem p-Menthen-(3)-on-(5) (S. 80) und Brom in Eisessig (WALLACH, STEINDORFF, *C.* **1903** II, 1373; W., MEISTER, *A.* **362**, 276). — F: 36°. — Liefert beim Erwärmen Thymol.

4.8-Dibrom-p-menthanon-(3), 4.8-Dibrom-menthon, Pulegondibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ $= CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Pulegon und Brom in Eisessig unter Kühlung (WALLACH, *A.* **289**, 349). — Öl. — Beim Kochen mit überschüssiger Natriummethylatlösung entsteht Pulegensäure $\substack{H_2C-CH(CH_3)-CH\cdot CO_2H\\ H_2C — C:C(CH_3)_2}$ (W., *A.* **289**, 349; W., J. MEYER, COLLMANN, *A.* **327**, 125) neben geringen Mengen eines Lactons $C_{10}H_{16}O_2$ und einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.) (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 308).

Lacton $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Entsteht neben Pulegensäure und einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pulegondibromid und Natriummethylat (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 308). — Prismen (aus Petroläther). F: 79—80°. Kp_{15}: 128—130°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Soda, leicht löslich in Alkalien.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Entsteht (neben Pulegensäure und dem Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pulegondibromid und Natriummethylat (BOUVEAULT, TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 308). — Farbloses Öl. Kp_{21}: 113°. — Fixiert Brom.

8-Nitroso-p-menthanon-(3), 8-Nitroso-menthon $C_{10}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(NO)(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 8-Hydroxylamino-p-menthanon-(3) mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat (HARRIES, ROEDER, *B.* **31**, 1809, 1909; **32**, 3365). — Krystalle. Schmilzt bei 96° mit blauer Farbe. Löslich in Methylalkohol, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Essigester.

4-Nitro-p-menthanon-(3), 4-Nitro-menthon $C_{10}H_{17}O_3N$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>C(NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von l-Menthon mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 100° (KONOWALOW, Ж. **27**, 410; *C. r.* **121**, 653; vgl. auch K., ISHEWSKI, *B.* **31**, 1478). — Öl. Kp_{15}: 135—140° (fast unzersetzt) (K.). D_0^0: 1,0856; D_0^{20}: 1,0591 (K.). Stark rechtsdrehend (K., I.). — Liefert mit Natriumäthylat 3-Nitro-2.6-dimethyl-octansäure-(8) (Bd. II, S. 357) (K.).

8-Nitro-p-menthanon-(3), 8-Nitro-menthon $C_{10}H_{17}O_3N$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure auf 8-Nitroso-menthon (s. o.) (HARRIES, ROEDER, *B.* **31**, 1809). — *Darst.* 8-Hydroxylamino-menthon wird mit Salpetersäure oxydiert (H., R., *B.* **32**, 3365). — Weiße Nadeln. F: 80°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Methylalkohol und Essigester (H., R., *B.* **32**, 3366). — Wird von Aluminiumamalgam in Äther zu 8-Hydroxylamino-menthon reduziert (HARRIES, SCHAUWECKER, *B.* **36**, 659).

---

[1] Zur Konstitution vgl. die Arbeiten von WALLACH, GERHARDT (*A.* **414**, 333) und CUSMANO (*R. A. L.* [5] **22** II, 569), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

10. ***1.3-Diäthyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH(C_2H_5)\cdot CO\\CH_2 - CH_2}>CH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von 1 Tl. $\alpha.\alpha'$-Diäthyl-pimelinsäure mit $2^1/_2$ Tln. Kalk im CO_2-Strome (ZELINSKY, RUDEWITSCH, *B.* **28**, 1342). — Öl. Kp_{767}: 205—207°. D_0^{20}: 0,9067.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (C_2H_5)_2C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 168—169° (ZELINSKY, *B.* **30**, 1541).

11. ***1.1.3-Trimethyl-2-methylal-cyclohexan, 2.2.6-Trimethyl-hexahydrobenzaldehyd*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH(CHO)\\CH_2 - CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Cyclocitral (S. 87) bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung unter Druck (SKITA, *B.* **42**, 1635). — Kp_{10}: 58—60°.

12. ***1.1.5-Trimethyl-2-methylal-cyclohexan, 2.2.4-Trimethyl-hexahydrobenzaldehyd*** $C_{10}H_{18}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CHO)\\CH(CH_3) - CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethylhexahydrobenzylanilin durch Chromsäuregemisch (Höchster Farbw., D. R. P. 121975; *C.* **1901 II**, 248). — Farbloses Öl. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Riecht stechend pflanzenartig.

13. ***1.1.4.4-Tetramethyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$.

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1.4.4-tetramethyl-cyclohexanon-(2), 1.4.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) $C_{10}H_{16}OCl_2 = (CH_3)_2C<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf $1^1.1^1$-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) (S. 67) in Äther und Zersetzung mit verd. Säure (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1809). — Prismen (aus Petroläther). F: 73°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien.

14. ***1-Methyl-3-[3^2-metho-propyl]-cyclopentanon-(4)*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot \underset{H_2C\cdot CO}{HC\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch trockne Destillation der β'-Methyl-α-isobutyl-adipinsäure (Bd. II, S. 728; erstes Ausgangsmaterial: Pulegon) mit Ätzkalk (DIECKMANN, *A.* **317**, 85). — Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 196—197° (unkorr.). $[\alpha]_D$: etwa +62° (2,144 g in 13,265 g Äther). Verbindet sich bei Gegenwart von Alkohol mit $NaHSO_3$ schnell zu einer krystallinischen Verbindung.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_5H_6:N\cdot OH$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 92°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser (D., *A.* **317**, 87).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_5H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser (D., *A.* **317**, 88).

15. ***1-Methyl-1-methylal-3-methoäthyl-cyclopentan, Dihydrofencholenaldehyd b*** $C_{10}H_{18}O = \underset{H_2C\cdot CH_2}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem Dihydrofencholenalkohol b (Bd. VI, S. 44) mit Chromsäure in Eisessig (SEMMLER, *B.* **39**, 2580). — Kp_{10}: 80—85°. D^{20}: 0,885. n_D: 1,445.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 144—145° (SEMMLER, *B.* **39**, 2580).

16. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(5), Thujamenthon*** $C_{10}H_{18}O = \underset{CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{OC - CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 277; WALLACH, *A.* **323**, 366. — *B.* Durch Oxydation von Thujamenthol (Bd. VI, S. 44) mit CrO_3 in Eisessig (WALLACH, *B.* **28**, 1958; *A.* **286**, 104; **323**, 352). — Menthonartig riechendes Öl. Kp_{10}: 81—84° (W., *A.* **323**, 353). Aus dem Semicarbazon regeneriert: Kp: 208—209°; D^{20}: 0,891; n_D^{20}: 1,44708 (W., *B.* **28**, 1959; *A.* **323**, 353). Optisch inaktiv (W., *A.* **286**, 105; *B.* **28**, 1959). — Wird von $KMnO_4$ erst in der Wärme angegriffen (W., *B.* **30**, 427). Bei der

Oxydation mit Chromsäure erhält man Thujamenthoketonsäure (Bd. III, S. 722) (W., *B.* **30**, 427; *A.* **323**, 357) und das Lacton $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\\ H_2C\text{———————}CO\end{matrix}\!\!>\!O$ vom Schmelzpunkt 42° (Syst. No. 2475) (W., *B.* **30**, 427; *A.* **323**, 357; vgl. auch S., *B.* **33**, 276).

Oxim, Thujamenthonoxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_5{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Thujamenthon mit methylalkoholischen Lösungen von freiem Hydroxylamin in Gegenwart von überschüssigem Alkali (WALLACH, *A.* **323**, 353; vgl. W., *A.* **336**, 276). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 95° (W., *B.* **28**, 1959; *A.* **323**, 354). Kp_{10}: 120—126° (W., *A.* **323**, 354). — Gibt mit PCl_5 (W., *B.* **28**, 1959), besser mit Eisessig-Schwefelsäure (W., *A.* **323**, 355), das Lactam der δ-Amino-γ-methyl-β-isopropyl-n-capronsäure („Thujamenthonisoxim") (Syst. No. 3179).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen. F: 178° (W., *A.* **286**, 105), 179° (W., *B.* **28**, 1958). Schwer löslich in Alkohol (W., *A.* **286**, 105). Ziemlich beständig gegen Schwefelsäure (W., *B.* **28**, 1958).

17. ***1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopentan, Methyl-[2.3.3-trimethyl-cyclopentyl]-keton*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}H_2C\text{———}CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3¹)]-cyclopentan (Bd. VI, S. 44) mit Chromsäuregemisch (BLANC, *Bl.* [4] **5**, 30). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 195°. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit Dihydroisolauronolsäure.

Oxim $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. Blättchen. F: 47°; Kp_{20}: 137°; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (B., *Bl.* [4] **5**, 30).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 213°; schwer löslich in Alkohol (B., *Bl.* [4] **5**, 30).

18. ***1.1.2.2.4-Pentamethyl-cyclopentanon-(3)*** bezw. ***1.1.2.2.4-Pentamethyl-cyclopenten-(3)-ol-(3)*** $C_{10}H_{18}O = \begin{matrix}OC\cdot C(CH_3)_2\\ CH_3\cdot HC\text{———}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C\text{—}C(CH_3)_2\\ CH_3\cdot C\text{———}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus seinem Acetimid (s. u.) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110—120° (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 317). Aus dem α-Oxim des Desoxymesityloxyds (S. 141) beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (HA., HÜ.). — Stark lichtbrechendes, campherähnlich riechendes Öl. Kp_8: 60—62°; Kp_{34}: 93—95°; Kp: 190—195°. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Tetramethylbernsteinsäure, in verdünnterer Lösung eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure (F: 119—120°).

Acetimid, 3-Acetimino-1.1.2.2.4-pentamethyl-cyclopentan bezw. **3-Acetamino-1.1.2.2.4-pentamethyl-cyclopenten-(3)** $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_5C_5H_3{:}N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_5C_5H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem α-Oxim des Desoxymesityloxyds bei der Umlagerung mit konz. Salzsäure oder 15%iger Schwefelsäure (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 315). — Farbloses, campherartig riechendes Öl. Kp_{10-12}: 89—91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Pentamethylcyclopentanon, Essigsäure und Ammoniak gespalten. — $C_{12}H_{21}ON + HI$. F: 170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Dicke Prismen. — Pikrat $C_{12}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser.

19. ***Aldehyd*** $C_{10}H_{18}O = C_9H_{17}\cdot CHO$ ***aus Cyclolinaloolen.*** *B.* Durch Oxydation von Cyclolinaloolen (Bd. V, S. 106) mit Permanganat und Destillation des entstandenen Glykols mit Mineralsäuren oder anderen Kondensationsmitteln (KRAUTH, D. R. P. 103658; *C.* **1899** II, 927). — Nach Citronen und Pfefferminz riechendes Öl. Kp_{15}: 83—84°. D: 0,904.

20. ***Dihydroisocampher*** $C_{10}H_{18}O$. Zur Konstitution vgl. RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 163; WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 102. — *B.* Beim Erwärmen von Tetrahydroisocampher $C_{10}H_{19}\cdot OH$ (Bd. VI, S. 45) mit Chromsäuregemisch (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 40). — Flüssig. Kp: 203° (A., R.). — Beständig gegen $KMnO_4$ (A., R.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (A., R.). Durch Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Benzaldihydroisocampher (RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 163).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{18}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen. F: 162° (A., R.).

8. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{20}O$.

1. ***1-[1³-Metho-butylon-(1¹)]-cyclohexan, Isobutyl-cyclohexyl-keton*** $C_{11}H_{20}O$ $= H_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des Isobutylcyclohexylcarbinols mit Chromsäuregemisch (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 538). — Flüssigkeit von angenehmem, bananenartigem Geruch. Kp_{20}: 114°. n_D: 1,458.

Oxim $C_{11}H_{21}ON = C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 77° (S., M.).

2. ***1-Methyl-4-[4²-metho-propyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{11}H_{20}O$ = $CH_3\cdot HC<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) und Isobutyljodid in Gegenwart von Toluol (HALLER, *C. r.* **140**, 129). — Nur schwach nach Menthon riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 93—95°. D_4^{15}: 0,9950. $[\alpha]_D$: —0° 24′.

Semicarbazon $C_{12}H_{23}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 171° bis 173° (H., *C. r.* **140**, 129).

3. ***1.2-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3), 2-Methyl-p-menthanon-(3), 2-Methyl-menthon*** $C_{11}H_{20}O = CH_3\cdot HC<{CH_2 — CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Menthons, dargestellt durch Einw. von Natriumamid auf l-Menthon, und Methyljodid (HALLER, *C. r.* **138**, 1140); man entfernt das überschüssige Menthon durch Kondensation desselben mit Benzaldehyd in Gegenwart von HCl (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 135). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 96—97° (H.; M.). D_{18}^{18}: 0,9173 (M.). Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, unlöslich in Wasser (H.; M.). $[\alpha]_D^{18}$: +44,15° (M.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 203—204° (M.).

4. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-methylal-cyclohexan, 2-Methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzaldehyd*** $C_{11}H_{20}O = CH_3\cdot HC<{CH_2 — CH_2 \atop CH(CHO)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Äthyl-[2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzyl]-amin und Kochen des entstandenen Harzes mit verd. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 121975; *C.* **1901** II, 248). — Farbloses, stechend riechendes Öl; riecht verdünnt ähnlich wie Geraniumöl. — Die Disulfitverbindung (Nadeln) wird schon durch kaltes Wasser gespalten.

9. 1-Methyl-2-äthyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3), 2-Äthyl-p-menthanon-(3), 2-Äthyl-menthon $C_{12}H_{22}O = CH_3\cdot HC<{CH_2 — CH_2 \atop CH(C_2H_5)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

B. Analog 2-Methyl-menthon (HALLER, *C. r.* **138**, 1140; MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 137). — Nach Campher und Schimmel riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 101—102° (H.); Kp_{15}: 106—108° M.). D_{18}^{18}: 0,9208 (M.). Löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (H.). $[\alpha]_D^{18}$: +82,32° (M.).

10. 1-Methyl-2-propyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3), 2-Propyl-p-menthanon-(3), 2-Propyl-menthon $C_{13}H_{24}O$ =

$CH_3\cdot HC<{CH_2 — CH_2 \atop CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthonnatrium und Propyljodid (HALLER, *C. r.* **138**, 1140). — Flüssig. Kp_{19}: 128—132°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln. α_D: +39,20° (l = 100 mm). Riecht nach Schimmel und Menthon.

11. 1-Methyl-4-methoäthyl-2-[2²-metho-propyl]-cyclohexanon-(3), 2-Isobutyl-p-menthanon-(3), 2-Isobutyl-menthon $C_{14}H_{26}O$ =

$CH_3\cdot HC<{CH_2 — CH_2 \atop CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthonnatrium und Isobutyljodid (H., *C. r.* **138**, 1140). — Flüssig. Kp_{10}: 124—128°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. α_D: +45° (l = 100 mm). Riecht nach Schimmel und Menthon.

12. 1-Methyl-4-methoäthyl-2-[2[3]-metho-butyl]-cyclohexanon-(3), 2-Isoamyl-p-menthanon-(3), 2-Isoamyl-menthon $C_{15}H_{28}O$ =

$CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———————} CH_2\\ CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO\end{matrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthonnatrium und Isoamyljodid (HALLER, *C. r.* **138**, 1140). — Flüssig. Kp_{10}: 138—143°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. α_D: +31,48° (l = 100 mm). Riecht nach Schimmel und Menthon.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Cyclopenten-(1)-on-(3) $C_5H_6O = \begin{matrix}OC—CH\\ H_2C—CH_2\end{matrix}>CH$ und **Cyclopenten-(1)-on-(4)** $C_5H_6O = \begin{matrix}H_2C—CH\\ OC—CH_2\end{matrix}>CH$.

1.2.4.5.5-Pentachlor-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_5HOCl_5 = \begin{matrix}OC—CCl\\ ClHC—CCl_2\end{matrix}>CCl$ oder **1.2.3.3.5-Pentachlor-cyclopenten-(1)-on-(4)** $C_5HOCl_5 = \begin{matrix}Cl_2C—CCl\\ OC—CHCl\end{matrix}>CCl$. *B.* Aus niedrigschmelzendem Hexachlorcyclopentenon (s. u.) und einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (ZINCKE, MEYER, *A.* **367**, 7). — Nadeln (aus Benzin). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Spaltet beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. *Natriumacetat in Eisessig* bei 60° HCl ab unter Bildung der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 673). Bei der Einw. von überschüssigem Natriumacetat in Eisessig entsteht jedoch, ebenso wie bei längerem Erhitzen des Pentachlorketons auf 160—180° oder beim Kochen mit Wasser Perchlorindon (Syst. No. 648). Mit PCl_5 bei 250—280° entsteht Oktachlorcyclopenten (Bd. V, S. 62).

$$\begin{matrix} & CCl & & \\ ClC & | & CCl—CO & \\ \| & CO & | & >CCl \\ ClC & | & CCl—CCl & \\ & CCl & & \end{matrix}$$

Hexachlor-cyclopenten-(1)-on-(3 oder 4), niedrigschmelzendes Hexachlorcyclopentenon $C_5OCl_6 = \begin{matrix}OC—CCl\\ Cl_2C—CCl_2\end{matrix}>CCl$ oder $\begin{matrix}Cl_2C—CCl\\ OC—CCl_2\end{matrix}>CCl$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **296**, 135 ff.; Z., ROHDE, *A.* **299**, 373; Z., MEYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7. — *B.* Entsteht neben dem isomeren hochschmelzenden Keton bei der Einw. von Chlorkalk auf das Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (Syst. No. 668) (Z., *A.* **296**, 136). Neben dem hochschmelzenden Isomeren und Perchlorbenzol beim Erhitzen von wasserfreiem Hexachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) auf 300° (Z., KÜSTER, *B.* **24**, 925). Entsteht glatt durch Oxydation der bei 111° schmelzenden Hexachlor-cyclopenten-(2 oder 3)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $\begin{matrix}Cl_2C \cdot CCl_2\\ ClC : CCl\end{matrix}>C(OH) \cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix}ClC \cdot CCl_2\\ ClC \cdot CCl_2\end{matrix}>C(OH) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1054) in essigsaurer Lösung mit CrO_3 in gelinder Wärme bei Gegenwart von etwas Salzsäure (Z., K., *B.* **21**, 2727) oder mit Chlor bei Gegenwart von Natriumacetat (Z., K., *B.* **23**, 2205). Durch Erhitzen von Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) unter gewöhnlichem Druck bis zum Nachlassen der CO_2-Entwicklung (Z., FUCHS, *B.* **25**, 2697). — *Darst.* aus Brenzcatechin ohne Isolierung der Zwischenprodukte: KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 162. — Tafeln, deren Geruch an Chlorpikrin und Campher erinnert (Z., K., *B.* **21**, 2727). F: 28° (KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 167; Z., *A.* **296**, 136); existiert auch in einer bei +8° schmelzenden Modifikation (K.). Durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten der beiden Modifikationen in geschmolzenem Zustande wurde die Identität der beiden Schmelzflüsse festgestellt (SCHAUM, *A.* **300**, 210). $Kp_{740,5}$: 250,5—251° (korr.); Kp_{75}: 162—163° (korr.) (Z., K., *B.* **23**, 2207); Kp_{80}: 155—158° (Zers.); leichtflüchtig mit Wasserdämpfen (Z., K., *B.* **21**, 2727). Zeigt im flüssigen Zustande D_4^{19}: 1,7605 (Z., K., *B.* **21**, 2727), D_4^{20}: 1,7616 (SCH.), n_D^{20}: 1,56626 (SCH.). — Wandelt sich beim Erhitzen teilweise in das hochschmelzende Isomere um (Z., K., *B.* **23**, 2212; Z., F.); das Gleichgewicht wird bei 300° sehr stark erreicht; das Gemisch besteht dann zu ca. 46% aus dem hochschmelzenden Isomeren (KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 169, 177). Diese Umwandlung erfolgt mit Braunstein und Salzsäure schon bei 120° (Z., K., *B.* **23**, 2213). Hexachlorcyclopentenon ist unlöslich in Soda; löst sich in 10%iger Natronlauge unter Übergang in die bei 127° schmelzende Pentachlorpentadiensäure (Bd. II, S. 482) (Z., K., *B.* **21**, 2728). Die unter Eiskühlung mit $SnCl_2$ in Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführte Reduktion ergibt Pentachlorcyclopentenon (s. o.), Erwärmen mit wäßr. $SnCl_2$ führt jedoch

zu einem chlorierten Diketon $C_{10}O_2Cl_8$ (Syst. No. 673) (Z., M., *A.* **367**, 8; vgl. auch Z., *A.* **296**, 156). Das niedrigschmelzende Hexachlorcyclopentenon gibt mit Ammoniak das 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandion-(1.3)-imid-(1) (Syst. No. 667) (Z., K., *B.* **23**, 2224; Z., ROHDE, *A.* **299**, 368). Liefert mit PCl_5 bei 250° Oktachlorcyclopenten (Z., K., *B.* **23**, 2214). Verbindet sich nicht mit Blausäure (Z., K., *B.* **23**, 2215). KCN erzeugt eine Pentachlorpentadiensäure (Z., K., *B.* **23**, 2216). Mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_{11}H_6ONCl_5$ (Syst. No. 1604) (Z., K., *B.* **21**, 2728; K., *Ph. Ch.* **18**, 164).

Hexachlor-cyclopenten-(1)-on-(4 oder 3), hochschmelzendes Hexachlorcyclopentenon $C_5OCl_6 = \begin{matrix}Cl_2C-CCl\\ OC-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!CCl$ oder $\begin{matrix}OC-CCl\\ Cl_2C-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!CCl$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **296**, 135 ff.; Z., ROHDE, *A.* **299**, 373. — *B.* Entsteht neben dem isomeren niedrigschmelzenden Keton bei der Einw. von Chlorkalk auf das Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (Syst. No. 668) (Z., *A.* **296**, 136). Neben dem niedrigschmelzenden Isomeren und Perchlorbenzol beim Erhitzen von wasserfreiem Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) unter Druck auf 300° (Z., KÜSTER, *B.* **24**, 925). Neben anderen Produkten beim Erwärmen der in Eisessig gelösten bei 186° schmelzenden Hexachlor-cyclopenten-(3 oder 2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $\begin{matrix}ClC\cdot CCl_2\\ ClC\cdot CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix}Cl_2C\cdot CCl_2\\ ClC:CCl\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ mit wäßriger Natriumhypochloritlösung oder mit wäßriger Chromsäure und etwas Salzsäure (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2203). — *Darst.* Man kocht die isomere niedrigschmelzende Verbindung 6—10 Stdn. lang in einem mit Ventil versehenen Kolben und saugt nach dem Erkalten ab (KÜSTER, *Ph. Ch.* **18**, 163). — Große Krystalle (aus Benzin, Alkohol oder Eisessig), deren Geruch an Chlorpikrin und Campher erinnert (Z., K., *B.* **23**, 2207). Monoklin prismatisch (JANDER, *B.* **23**, 2209; *Z. Kr.* **21**, 401; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 383). F: 92° (Z., K., *B.* **23**, 2207), 93° (Z., K., *B.* **24**, 926). $Kp_{740,5}$: 235,5° (korr.); Kp_{75}: 148° (korr.); schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig; sublimiert in Täfelchen (Z., K., *B.* **23**, 2207). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig; unverändert löslich in konz. Salpetersäure (Z., K., *B.* **23**, 2207). Erstarrungspunkt der Gemische mit Pentachlorbromcyclopentenon: K., *Ph. Ch.* **8**, 581. — Wandelt sich beim Erhitzen teilweise in das niedrigschmelzende Isomere um (Z., K., *B.* **23**, 2212; Z., FUCHS, *B.* **25**, 2697); das Gleichgewicht wird bei 300° sehr rasch erreicht; das Gemisch besteht dann zu ca. 46% aus dem hochschmelzenden Isomeren (K., *Ph. Ch.* **18**, 169, 177). Liefert mit eiskalter 10%iger Natronlauge die bei 97—98° schmelzende Pentachlorpentadiensäure (Bd. II, S. 482) (Z., K., *B.* **26**, 2111). Bei der Einw. von NH_3 in Benzol entsteht das Amid der bei 127° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure (Bd. II, S. 482) (Z., K., *B.* **23**, 2222; vgl. Z., ROHDE, *A.* **299**, 367). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° entsteht Oktachlorcyclopenten (Bd. V, S. 62) (Z., K., *B.* **23**, 2214). Hochschmelzendes Hexachlorcyclopentenon reagiert mit Kaliumcyanid in Alkohol unter Bildung des Nitrils $\begin{matrix}ClC-CCl_2\\ ClC-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CN$ oder $\begin{matrix}Cl_2C-CCl_2\\ ClC=CCl\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CN$ (Z., K., *B.* **23**, 2216). Einw. von $SnCl_2$: Z., MEYER, *A.* **367**, 3. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Anilin (Z., K., *B.* **23**, 2208).

Pentachlorbromcyclopenten-(1)-on-(4) (?) C_5OCl_5Br. *B.* Durch Oxydation der bei 111° schmelzenden Hexachlor-cyclopenten-(2 oder 3)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) oder besser der bei 186° schmelzenden Hexachlor-cyclopenten-(3 oder 2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) mit Brom oder unterbromigsaurem Natrium (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2204 ff.). — Krystalle (aus Benzin). Monoklin prismatisch (JANDER, *B.* **23**, 2210; *Z. Kr.* **21**, 402; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 383). F: 102°; D^{15}: 2,159 (Z., K., *B.* **23**, 2210). Erstarrungspunkt der Gemische mit hochschmelzendem Hexachlorcyclopentenon: K., *Ph. Ch.* **8**, 581. — Eiskalte 10%ige Natronlauge erzeugt Tetrachlorbrompentadiensäure $C_5HO_2Cl_4Br$ (Bd. II, S. 482) und andere Produkte (Z., K., *B.* **26**, 2112). Mit Ammoniak entsteht das Amid der bei 127° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure (Z., K., *B.* **23**, 2212). Verbindet sich nicht mit Blausäure (Z., K., *B.* **23**, 2212).

2. Oxo-Verbindungen C_6H_8O.

1. ***Cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_6H_8O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CO-CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH$ (vgl. auch No. 3). *B.* Aus Cyclohexanol-(2)-on-(1) und wasserfreier Oxalsäure bei 100—110° (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 489). Bei der Destillation des Esters $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_3$ (erhältlich aus der Natriumverbindung des Cyclohexanol-(2)-ons-(1) durch sukzessive Behandlung mit CS_2 und mit Methyljodid) unter schwach vermindertem Druck (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 490). Durch schwaches Erwärmen von 2-Brom-cyclohexanon-(1) mit Anilin in Äther (K., *A.* **358**,

196; K., G., *J. pr.* [2] **80**, 491; K., D. R. P. 215424; *C.* **1909** II, 2102) oder durch Kochen von 2-Brom-cyclohexanon-(1) mit Natriumacetat und Eisessig (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 491). Durch Erhitzen von Cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) mit Natronkalk (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 496). — Öl. Kp_{14}: 63° (K.; K., G.). D^{18}: 0,9868 (K., G.). n^{18}: 1,4796 (K., G.). — Gibt in Äther mit Chlorwasserstoff 3-Chlor-cyclohexanon-(1) (K., G.). Mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Dibromid, das leicht in Phenol übergeht (K.). Cyclohexenon gibt mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Methylalkohol Cyclohexen-(1)-oxim-(3), mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin 3-Hydroxylamino-cyclohexanoxim-(1) (Syst. No. 1938) (K., G.). Natriumäthylat wirkt auf eine alkoh. Lösung von Cyclohexenon und Benzaldehyd unter Bildung von 1-Benzal-cyclohexen-(3)-on-(2) (K., G.).

Oxim, Cyclohexen-(1)-oxim-(3) $C_6H_9ON = C_6H_8{:}N\cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-on-(3) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 499). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 75—76°. — Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge in Anilin übergeführt.

Semicarbazon $C_7H_{11}ON_3 = C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 161° (Kötz, *A.* **358**, 197; K., Grethe, *J. pr.* [2] **80**, 499).

1-Chlor-cyclohexen-(1)-on-(3) $C_6H_7OCl = H_2C{<}{CO—CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CCl$. *B.* Aus Dihydroresorcin (Syst. No. 667) und PCl_3 in Chloroform (Crossley, Haas, *Soc.* **83**, 498). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 104°. — Scheidet allmählich Krystalle von Dihydroresorcin-hydrochlorid $H_2C{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)Cl$ aus. Liefert bei der Oxydation Glutarsäure. Wird durch Eisessig-Chlorwasserstoff in Dihydroresorcin zurückverwandelt.

Semicarbazon $C_7H_{10}ON_3Cl = C_6H_7Cl{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 190°; unlöslich in Petroläther, löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol (C., H., *Soc.* **83**, 500).

1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3), α-Heptachlorcyclohexenon $C_6HOCl_7 = Cl_2C{<}{CO—CCl \atop CHCl\cdot CCl_2}{>}CCl$. Zur Konstitution vgl. Biltz, *B.* **37**, 4005. — *B.* Durch Chlorieren von m-Chlor-anilin in Eisessig-Salzsäure, neben dem β-Isomeren (s. S. 52) (Zincke, Schaum, *B.* **27**, 548). Durch 10-stdg. Einleiten von Chlor in eine warme Eisessiglösung des 2.3.4.6-Tetrachlor-phenols (Bd. VI, S. 193) (Biltz, Giese, *B.* **37**, 4017; vgl. Z., Sch., *B.* **27**, 549 Anm. 1). Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Pentachlorphenol (Bd. VI, S. 194) in Salzsäure in der Kälte (Barral, *Bl.* [3] **27**, 273, 276). — *Darst.* Durch Chlorieren von o- und p-Oxy-benzaldehyd in warmem, 5% Wasser enthaltendem Eisessig; Ausbeute mehr als 90% der Theorie (Biltz, *B.* **37**, 4003). — Säulen (aus Äther-Benzin), die nach Campher riechen und beim Aufbewahren matt werden. F: 98° (Z., Sch.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und CS_2, schwerer in kaltem Benzin (Z., Sch.). — Zerfällt bei 130° (Barral), 170° (Z., Sch.), 180° (Biltz) in Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (S. 144) und HCl. Oberhalb 200° entwickelt sich auch Chlor, und es bildet sich Perchlorphenylenoxyd $(C_6OCl_4)_x$ (Bd. VI, S. 195) (Z., Sch., *B.* **27**, 550 Anm. 1; Bi., *B.* **37**, 4009). Mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Eisessig bei guter Kühlung (Bi., G., *B.* **37**, 4013) erfolgt Reduktion zu 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (Z., Sch.). Bei der Reduktion mit Kaliumjodid und Essigsäure in der Wärme entsteht neben 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (Z., Sch.) etwas Pentachlorphenol (Bi., G., *B.* **37**, 4011). α-Heptachlorcyclohexenon ist gegen Säuren recht beständig, wird aber selbst von ganz schwachen Alkalien rasch zersetzt (Bi., *B.* **37**, 4007). Beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig (Z., Sch.) oder mit wasserhaltigem Aceton (Bi., Gi., *B.* **37**, 4017) entsteht Pentachlorphenol. Mit Natriummethylat und Methylalkohol entsteht der Äther $(CH_3\cdot O)(HO)C{<}{C(O\cdot CH_3){:}CCl \atop CCl=CCl}{>}C(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 771) (Z., Sch., *B.* **27**, 551).

1-Brom-cyclohexen-(1)-on-(3) $C_6H_7OBr = H_2C{<}{CO—CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CBr$. *B.* Aus Dihydroresorcin (Syst. No. 667) und PBr_3 in Chloroform (Crossley, Haas, *Soc.* **83**, 500). — Blaßgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{52}: 132,5—133°. — Scheidet allmählich Krystalle von Dihydroresorcinhydrobromid $H_2C{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)Br$ aus. Liefert bei der Oxydation Glutarsäure.

Semicarbazon $C_7H_{10}ON_3Br = C_6H_7Br{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 180° und 198°, je nach der Art des Erhitzens (C., H., *Soc.* **83**, 501).

2. ***Cyclohexen-(1)-on-(4)*** $C_6H_8O = OC{<}{CH_2—CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH$ (vgl. auch No. 3).

1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(4), β-Heptachlorcyclohexenon $C_6HOCl_7 = OC<^{CCl_2-CCl}_{CCl_2\cdot CHCl}>CCl$. *B.* Durch Chlorieren von m-Chlor-anilin in Eisessig-Salzsäure, neben dem α-Isomeren (s. S. 51), das auf Grund seiner etwas geringeren Löslichkeit in Eisessig und Äther-Benzin abgetrennt werden kann (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 549). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F.: 80°. — Beim Erhitzen auf 220° entsteht Perchlorphenylenoxyd $(C_6OCl_4)_x$ (Bd. VI, S. 195). β-Heptachlorcyclohexenon wird von $SnCl_2$ zu 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol, von KI und Eisessig zu Pentachlorphenol reduziert. Beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig entsteht Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (S. 144). Natriummethylat erzeugt den Äther $^{CH_3\cdot O}_{HO}>C<^{C(O\cdot CH_3):CCl}_{CCl=\!=\!=CCl}>C(O\cdot CH_3)_2$.

3. ***Cyclohexenon-Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie sich von Cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_6H_8O = H_2C<^{CO-CH}_{CH_2\cdot CH_2}>CH$ ***oder von Cyclohexen-(1)-on-(4)*** $C_6H_8O = OC<^{CH_2-CH}_{CH_2\cdot CH_2}>CH$ ***ableiten*** (vgl. auch No. 1 und 2).

α-Oktachlorcyclohexenon C_6OCl_8. *B.* Entsteht beim Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Pentachlorphenol in 10 Tln. Eisessig mit Chlor bei Zimmertemperatur (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* **4**, 607; ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 550; BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4021). Beim Chlorieren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ oder $FeCl_3$ (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 491). Beim Erhitzen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (S. 144) für sich oberhalb 210° oder mit Brom auf 165° (BA.). Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Tetrachlor-m-oxy-benzoesäure (Z., WALBAUM, *A.* **261**, 247). — Zollange Säulen. Rhombisch (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 681). F: 103° (Z., SCH.), 103,5—104° (BA.), 106—108° (BI., G.). Unzersetzt flüchtig (Z., SCH.); zersetzt sich bei 250° (BA.). — Reduktionsmittel erzeugen Pentachlorphenol (Z., SCH.; BA.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Pentachlorphenols (BA.).

β-Oktachlorcyclohexenon C_6OCl_8. *B.* Entsteht neben dem α- und γ-Derivat beim Chlorieren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 492). — Prismen. Rhombisch bipyramidal (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 681; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 632). F: 89,5—90° (B.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Pentachlorphenol reduziert. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Pentachlorphenols.

γ-Oktachlorcyclohexenon C_6OCl_8. *B.* Siehe das β-Derivat (BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 492). — Monoklin prismatisch (OFFRET, *Z. Kr.* **29**, 681; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 632). F: 88—89°. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Pentachlorphenol reduziert. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Pentachlorphenols.

Tribromcyclohexenon $C_6H_5OBr_3$. *B.* Aus Tetrabromcyclohexanon (S. 10) beim Erwärmen bis zu nicht völlig beendeter HBr-Entwicklung (WALLACH, *C.* **1905 II**, 676). — Prismen (aus Alkohol). F: 72—74°. — Geht beim Erwärmen in 2.6-Dibrom-phenol über.

4. ***1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_6H_8O = {}^{H_2C\cdot CH}_{H_2C\cdot CO}>C\cdot CH_3$ (vgl. auch No. 6).

B. Bei der trocknen Destillation des Holzes; findet sich daher im Holzteeröl (LOOFT, *A.* **275**, 372; BOUVEAULT, *C. r.* **125**, 1184); zur Abscheidung daraus stellt man das Oxim dar (L.). — Scharf gewürzhaft riechendes Öl. Kp: 157°; D^{16}: 0,98075; n^{16}: 1,4762 (L.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure (L., *A.* **275**, 375). Bei der Reduktion mit Natrium in äther. Lösung entstehen 1-Methyl-cyclopentanol-(2) und 1.1′-Dioxy-2.2′-dimethyl-di-[cyclopenten-(2)-yl-(1)] (L., *B.* **27**, 1539).

[1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5)]-schwefligsäure $C_6H_{10}O_4S = {}^{H_2C\text{———}CH}_{H_2C\cdot C(OH)(O\cdot SO_2H)}>C\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) und Natriumdisulfitlösung (LOOFT, *A.* **275**, 377; *B.* **27**, 1538). — Die freie Säure ist ein Sirup. — $NaC_6H_9O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Säulen (aus Wasser). Regeneriert mit heißer überschüssiger Salzsäure oder mit kalten Alkalien das Keton (L., *B.* **27**, 1538). — $AgC_6H_9O_4S$. Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (L., *A.* **275**, 379). — $Ba(C_6H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (L., *A.* **275**, 378).

1-Methyl-cyclopenten-(1)-oxim-(5) $C_6H_9ON = CH_3\cdot C_5H_5:N\cdot OH$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 128°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Petroläther (LOOFT, *A.* **275**, 374).

Acetat $C_8H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_5H_5:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 73°. Kp_{10}: 123° (BOUVEAULT, *C. r.* **125**, 1184).

5. ***1-Methylal-cyclopenten-(1), [Cyclopenten-(1)-yl]-formaldehyd*** C_6H_8O = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\cdot CHO$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Adipindialdehyd mit Wasser auf 110° (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 896). Durch 4-stdg. Erhitzen von α.α'-Dioxy-korksäure (Bd. III, S. 536) mit PbO_2, Eisessig und 25%iger Phosphorsäure aus primär gebildetem Adipindialdehyd (BAEYER, v. LIEBIG, *B.* **31**, 2107). Bei der Zersetzung der Ozonisierungsprodukte des Cyclohexens mit Wasser, neben Adipindialdehyd und anderen Produkten (HARRIES, v. SPLAWA-NEYMANN, *B.* **41**, 3557). Man führt das Nitrosochlorid des Methylencyclopentans (Bd. V, S. 65) durch Behandlung mit Natriummethylat in das Oxim des 1-Methylal-cyclopentens-(1) über und zerlegt dieses durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **347**, 327). — Flüssigkeit vom Geruch des Benzaldehyds. Ziemlich leicht löslich in Wasser; flüchtig mit Wasserdampf; leicht zersetzlich (B., v. L.). — Wird von Ag_2O zu Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) oxydiert (B., v. L.). Das Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die bald gelb werden und sich in ein rotes Harz verwandeln (B., v. L.).

Semicarbazon $C_7H_{11}ON_3 = C_5H_7\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Sechseckige Blättchen (aus Wasser oder wenig Alkohol). F: 208° (Zers.) (BAEYER, v. LIEBIG, *B.* **31**, 2108; WALLACH, *A.* **347**, 327), 208—209° (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **39**, 897). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in Äther und Wasser (W., SCH.).

6. ***1-Methyl-cyclopenten-(x)-on-(2)*** $C_6H_8O = CH_3\cdot C_5H_5O$ (vgl. auch No. 4).

Flüssiges (α-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) $C_6H_3OCl_5$ = $\begin{matrix} Cl_2C\cdot CO \\ Cl_2C\cdot CCl \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} ClC\cdot CO \\ ClC\cdot CCl_2 \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} Cl_2C\cdot CO \\ ClC:CCl \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) durch Chromsäure und Essigsäure (PRENNTZELL, *A.* **296**, 189). Neben dem isomeren β-Keton aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6) (Syst. No. 668) durch Chlorkalk (P.). — Schwach gelbliches Öl von campherähnlichem Geruch. Kp_{40-45}: 155—156°. D^{19}: 1,610. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol eine Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$, F: 175° [Syst. No. 1054 bei eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)]. Wird durch 10%ige Natronlauge in eine Säure $CCl_2:CCl\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CCl:CCl\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 485) verwandelt. Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol entsteht ein Amin $C_5OCl_4(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598). Durch Phenylhydrazin in Alkohol wird eine Verbindung $C_{18}H_{15}ON_4Cl$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) erzeugt.

Festes (β-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) $C_6H_3OCl_5$ = $\begin{matrix} Cl_2C-CO \\ ClC=CCl \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} Cl_2C-CO \\ Cl_2C-CCl \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} ClC-CO \\ ClC-CCl_2 \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6) durch Chlorkalk, neben dem isomeren flüssigen α-Keton (s. o.) (PRENNTZELL, *A.* **296**, 192). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 91°. — Gibt mit Phenylhydrazin eine rote, bei 197° schmelzende Verbindung.

7. ***1-Methyl-cyclopenten-(x)-on-(3)*** $C_6H_8O = CH_3\cdot C_5H_5O$.

Flüssiges (α-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) $C_6H_3OCl_5$ = $\begin{matrix} OC-CCl \\ Cl_2C-CCl_2 \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} OC-CCl_2 \\ ClC=CCl \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} OC-CCl_2 \\ Cl_2C-CCl \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) durch Chromsäure und Essigsäure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 167). Neben dem isomeren β-Keton und einer Säure aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) (Syst. No. 668) durch Chlorkalk (B., F.). — Hellgelbes Öl. Kp_{35}: 160—165°. D^{15}: 1,608. — Liefert mit 5%iger Natronlauge die Säure $CCl_2:CCl\cdot C(CH_3):CCl\cdot CO_2H$ oder $CCl_2:C(CH_3)\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 486).

Verbindung $C_6H_5ONCl_4$. *B.* Aus dem flüssigen Pentachlor-1-methyl-cyclopentenon-(3) und NH_3 in Benzol (B., F., *A.* **296**, 167). — Blätter (aus Benzol). F: 137°.

Festes (β-)eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) $C_6H_3OCl_5$ = $\begin{matrix} OC-CCl_2 \\ Cl_2C-CCl \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} OC-CCl \\ Cl_2C-CCl_2 \end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} OC-CCl_2 \\ ClC=CCl \end{matrix}\!>\!CCl\cdot CH_3$. *B.* Aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) durch Chlorkalk, neben dem flüssigen α-Keton (s. o.) und einer Säure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 168). — Prismen. F: 92°. In allen Mitteln außer Wasser leicht löslich. — NaOH wirkt verharzend, ebenso NH_3 in alkoh. Lösung. Reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung einer Verbindung $C_{18}H_{15}ON_4Cl$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947). Lagert Cyanwasserstoff an.

3. Oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O$.

1. ***Cyclohepten-(1)-on-(3), Tropilen*** $C_7H_{10}O = \frac{H_2C \cdot CO \cdot CH}{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2} > CH$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1544; *A.* **317**, 250[1]). — *B.* Durch Destillation von Tropidinjodmethylat (Syst. No. 3048) mit Kali (LADENBURG, *A.* **217**, 138). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation von des-Dimethyltropiniumhydroxyd (Syst. No. 1824) (MERLING, *A.* **216**, 336; L., *A.* **217**, 131). Beim Erwärmen von „β-Methyltropidin" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1596) mit verd. Salzsäure (M., *B.* **24**, 3124; vgl. W., *A.* **317**, 273). — Flüssig. Riecht nach Aceton und Bittermandelöl. Kp_{759}: 186—188° (M., *B.* **24**, 3124). D^0: 1,0091 (L., *A.* **217**, 139). Unlöslich in Wasser (L.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (L.). Bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure (D: 1,38) (L., *A.* **217**, 139) oder mit Permanganat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 486; vgl. W., *A.* **317**, 250) entstehen Oxalsäure und Adipinsäure. Reduktion des Tropilens mit Zinkstaub und Eisessig liefert ein Methylcyclohexanon $C_7H_{12}O$ (S. 19) (W., *A.* **317**, 251, 252). Bei der Einw. von Natriumamalgam (L., *B.* **14**, 2406; W.) oder von Natrium in Alkohol oder feuchtem Äther (W.) entstehen hochmolekulare Produkte. Tropilen verbindet sich langsam mit Dimethylamin zu „β-Methyltropin" (s. u.) (L., *B.* **14**, 2404).

$$\begin{array}{l} HC{=}C[N(CH_3)_2]-CH \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad CH\ (?) \\ H_2C \text{———} CH_2 \text{———} CH_2 \end{array}$$

„β-Methyltropin" $C_9H_{17}ON$. *B.* Beim Schütteln von Tropilen mit einer wäßr. Dimethylaminlösung (LADENBURG, *B.* **14**, 2404). — Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung (?) bei 198—205°. — Zerfällt beim Behandeln mit HCl in Tropilen und Dimethylamin. — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen. — Chloroplatinat. Sehr leicht löslich.

Tropilen-schwefligsäure $C_7H_{12}O_4S = \frac{H_2C \cdot C(OH)(O \cdot SO_2H) \cdot CH}{H_2C \text{———} CH_2 \text{———} CH_2} > CH$. — $NaC_7H_{11}O_4S$. *B.* Aus Tropilen und $NaHSO_3$ (MERLING, *B.* **24**, 3124). Blättchen.

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_7H_{10}O = H_2C<\frac{CO — CH}{CH_2 \cdot CH_2}>C \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1 Tl. Methylenbisacetessigester 2 Tage mit 10 Tln. 10%iger Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 97; SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2112). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Methylen-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester (Bd. III, S. 867) mit 200 g 20%iger Schwefelsäure (KN., *A.* **288**, 355). Man kocht 20 g 2-Methylcyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1285) mit 200 ccm 5—10%iger Schwefelsäure (HAGEMANN, *B.* **26**, 884; vgl. RABE, RAHM, *B.* **38**, 970; MERLING, *B.* **38**, 982). Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester mit 5%iger Schwefelsäure auf 130° (KN., D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Durch 9-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester mit 10%iger Schwefelsäure (RABE, *B.* **37**, 1672; R., EHRENSTEIN, *B.* **40**, 2485). Durch Kochen von Dihydrolutidindicarbonsäureester (Syst. No. 3276) mit konz. alkoh. Kali (SCHIFF, PROSIO, *G.* **25 II**, 76). — *Darst.* Man kocht 100 g 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester 6 Stdn. mit 250 g 20%iger Kalilauge (RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2926).

F: ca. —21° (ROY; vgl. RABE, POLLOCK, *B.* **45**, 2926). Kp: 199—200° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 143); Kp_{760}: 200—202° (korr.) (RABE, EHRENSTEIN, *B.* **40**, 2485). D^{15}: 0,9764; $D^{18,5}$: 0,9726 (KN., *A.* **297**, 143); D_4^{20}: 0,9693 (RA., E.). In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser (RA., P.). Leicht löslich in organischen Mitteln (HAGEMANN, *B.* **26**, 884). $n_D^{18,5}$: 1,4920 (KN., *A.* **297**, 143); n_D^{20}: 1,4938 (RA., E.); n_α^{20}: 1,49005; n_D^{20}: 1,49475; n_γ^{20}: 1,51465 (ROY). Viscosität: ROY. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 942,8 Cal. (ROY). Dielektrizitätskonstante: ROY. Elektrisches Leitvermögen: ROY.

Bei der Oxydation von Methylcyclohexenon mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure und Toluchinon (?) (HAGEMANN, *B.* **26**, 886). $KMnO_4$ in wäßr. Aceton oxydiert zu 1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)-on-(3) (HARRIES, *B.* **35**, 1176). Bei der Einw. von $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht γ-Aceto-buttersäure (HAG.). Beim Kochen mit wäßr. Eisenchloridlösung entsteht m-Kresol (RA., P.). Bei der Reduktion von Methylcyclohexenon mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumsol entsteht 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (RA., P.). Methylcyclohexenon wird durch Natrium und Alkohol in „trans"-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 13) verwandelt (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 141; **297**, 119, 150). Gibt beim Reduzieren mit Natriumamalgam in saurer alkoh. Lösung oder mit Aluminiumamalgam

---

[1]) Die obige Formel wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch KÖTZ, ROSENBUSCH (*B.* **44**, 464; *A.* **400**, 74) endgültig bewiesen.

in äther. Lösung 3.3'-Dioxo-1.1'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Syst. No. 668) (HARRIES, KAISER, *B.* **31**, 1806). Behandelt man Methylcyclohexenon in Eisessig zuerst mit 1 Mol.-Gew. Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub, so entsteht 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (KN., *A.* **297**, 183). Beim Erhitzen von Methylcyclohexenon mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Hexahydro-m-toluidin (KN., *A.* **297**, 193 Anm.). Methylcyclohexenon liefert mit PCl_5 in Chloroform 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3) (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3021). Liefert bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung das labile 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxim-(3) (KN., KL., *A.* **281**, 99); bei 8-tägigem Stehen in methylalkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin entsteht das salzsaure Salz des stabilen Oxims (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1375, 1383). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol entsteht 1-Hydroxylamino-1-methyl-cyclohexanoxim-(3) (Syst. No. 1938) (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2730; H., JABLONSKI, *B.* **31**, 1375, 1383). Die Reaktion des Methylcyclohexenons mit Bromessigester und Zink führt zu Dihydro-m-tolyl-essigsäure (WALLACH, *A.* **323**, 138). Methylcyclohexenon reagiert nicht mit Natriummalonester (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 7, 23). Gibt mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenw. von Diäthylamin [3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäureäthylester (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4468). Durch Kochen mit Acetessigester und alkoh. Natriumäthylat und folgendes Erhitzen mit Kalilauge wird 1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-on-(3) erhalten (RABE, *B.* **37**, 1672). — Methylcyclohexenon gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine schwach rötliche Färbung (R., EHRENSTEIN, *B.* **40**, 2486).

Oxime, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxime-(3) $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_7:N \cdot OH$. Ein Gemisch der beiden Oxime wurde durch Sieden mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und folgende Verseifung in m-Toluidin übergeführt (WOLFF, *A.* **322**, 355, 382).

a) Labiles Oxim. *B.* Man neutralisiert eine wäßr.-alkoh. Lösung von 5 g Methylcyclohexenon und 5 g salzsaurem Hydroxylamin mit Sodalösung und läßt 24 Stdn. stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 99). — F: 63°; Kp_{18}: 130—131°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (KN., KL.). — Das salzsaure Salz lagert sich bei längerem Erhitzen auf 80° in das salzsaure Salz des stabilen Oxims um (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1375, 1383).

b) Stabiles Oxim. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei ca. 8-tägigem Stehen von je 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol oder beim längeren Erhitzen des salzsauren labilen Oxims auf ca. 80° (HAR., J., *B.* **31**, 1375, 1383). — Prismen (aus Äther). F: 88—89° (HAGEMANN, *B.* **26**, 885; HAR., J.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, schwerer in Petroläther (HAG.). — $C_7H_{11}ON + HCl$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 158—159° (HAG.), 159° (HAR., J.).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_7:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 199—201° (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 23), 201° (SIMONSEN, STOREY, *Soc.* **95**, 2112).

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4) (?)*** $C_7H_{10}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH}{CH_2 \cdot CH_2}>C \cdot CH_3$(?). Zur Konstitution vgl. BÉHAL, *C. r.* **132**, 344; *Bl.* [3] **25**, 246. — *B.* Bei der trocknen Destillation des Holzes; findet sich daher im Holzteeröl, dem es nebst anderen Ketonen durch Salzsäure entzogen wird; wird als benzoyliertes Oxim (Syst. No. 929) isoliert (B., *C. r.* **125**, 1036; **126**, 46; KESTNER & Co., D. R. P. 99255; *C.* **1898** II, 1232). — F: 12°; Kp_{760}: 192°; D^0: 0,9866; ziemlich löslich in Wasser (B., *C. r.* **125**, 1038). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure und Lävulinsäure (B., *C. r.* **126**, 47). Addiert Brom (B., *C. r.* **126**, 46). Gibt mit Jod und Alkali kein Jodoform; bildet keine Disulfitverbindung; wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° nicht angegriffen (B., *C. r.* **126**, 46, 48). Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natriumalkoholat zu einem Keton $C_{10}H_{14}O$ (S. 158) (B., *C. r.* **132**, 345; *Bl.* [3] **25**, 246). — Oxim. F: 121,5° (B., *C. r.* **125**, 1038).

4. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_7H_{10}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH}{CH_2 \cdot CO}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim (s. u.) durch Zerlegung mit Schwefelsäure (WALLACH, *B.* **35**, 2824; *C.* **1903** I, 329; W., FRANKE, *A.* **329**, 373; W., *A.* **359**, 303). — Kp: 178—180°; D: 0,9680; n_D^{20}: 1,4831 (W., F.). Kp: 178—179°; D^{20}: 0,966; n_D^{20}: 1,4833 (W., *A.* **359**, 303). Ziemlich leicht löslich in Wasser (W., *B.* **35**, 2824; W., F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäurelösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure Glutarsäure (W., *A.* **359**, 304). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht 1-Methyl-cyclohexanol-(2) (W., F.).

Oxim, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-oxim-(6) $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_7:N \cdot OH$. *B.* Entsteht, wenn man das Nitrosat des 1-Methyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 67) mit alkoh. Kalilauge oder Natriummethylat erwärmt (WALLACH, *B.* **35**, 2824; *C.* **1903** I, 329; W., FRANKE, *A.* **329**, 372; vgl. W., *A.* **359**, 303). Beim Umsetzen des Nitrosochlorids aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) (Bd. V, S. 67) mit Natriummethylat oder mit Natriumacetat in Eisessiglösung (W., *A.* **359**, 302). — Nädelchen. F: 62—63° (W., FRANKE, *A.* **329**, 373; vgl. W., *A.* **359**, 303).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schmilzt bei sehr schnellem Erhitzen bei 211°, bei langsamem Erhitzen bei 207—208° oder niedriger (WALLACH, *A.* **359**, 303; vgl. W., *B.* **35**, 2824; W., FRANKE, *A.* **329**, 374). Schwer löslich in Alkohol (W., F.).

5. ***1-Methylal-cyclohexen-(1), Δ^1-Tetrahydrobenzaldehyd*** $C_7H_{10}O$ = $H_2C\!<\!{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2}\!>\!C\cdot CHO$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des Methylencyclohexans (Bd. V, S. 69) durch Einw. von Natriummethylat (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 337) oder durch Erwärmen mit Natriumacetat und Eisessig (W., *A.* **359**, 292); man destilliert das Oxim mit verd. Schwefelsäure. — Bittermandelölähnlich riechendes Öl. — Liefert bei der Oxydation mit Ag_2O eine krystallisierte Säure (Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure ?) (W., I.).

Oxim $C_7H_{11}ON = C_6H_9\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin). F: 97—99° (W., *A.* **359**, 292).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_6H_9\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 212—213° (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 337).

6. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_7H_{10}O = HC\!<\!{CH\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1) beim vorsichtigen Erhitzen mit Natronkalk (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 498). Aus 1-Chlor-4-methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Eisessig und Natriumacetat bei Siedetemperatur (K., G.). — Öl. Kp: 189°; Kp_{15}: 86°.

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 158° (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 498).

7. ***1-Äthylon-cyclopenten-(1), Methyl-[cyclopenten-(1)-yl]-keton*** $C_7H_{10}O$ = ${H_2C-CH \atop H_2C-CH_2}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1946; WALLACH, v. MARTIUS, *B.* **42**, 147; *A.* **365**, 275. — *B.* Neben anderen Produkten aus [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* **343**, 53; **353**, 292; **359**, 309). Man oxydiert [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure-äthylester mit Ozon und digeriert das Reaktionsprodukt ($HOC\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$?) mit verd. Schwefelsäure (HAR., HAW., P. jun., *Soc.* **93**, 1960). Neben anderen Produkten bei der Oxydation des 1-Methylcyclohexens-(1) mit $KMnO_4$ (W., *A.* **359**, 298). Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des Äthylidencyclopentans (Bd. V, S. 69) durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung (W., v. M., *B.* **42**, 147; *A.* **365**, 274); man zerlegt es durch Kochen mit verd. Schwefelsäure. — Riecht ausgesprochen nach Benzaldehyd. Kp: 173—174°; D^{19}: 0,948; n_D^{19}: 1,4749 (W., v. M.). Kp: 172—174°; D^{17}: 0,9445; n_D^{17}: 1,4719 (W., *A.* **359**, 310). — Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd und Wasser oder mit Schwefelsäure und Chromsäure Glutarsäure (W., *A.* **353**, 294).

Oxim $C_7H_{11}ON = C_5H_7\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 90—91° (WALLACH, *A.* **359**, 310; W., v. MARTIUS, *B.* **42**, 147; *A.* **365**, 274).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3 = C_5H_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 203—204°; der Schmelzpunkt wird jedoch auch höher gefunden (206—207° bis 211°) (WALLACH, *A.* **353**, 293; W., v. MARTIUS, *A.* **365**, 275). Schmilzt unter Zersetzung bei 203—205° (HARDING, HAWORTH, PERKIN jun., *Soc.* **93**, 1961). Sehr wenig löslich in Methylalkohol (W.). — Verharzt größtenteils beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure, läßt sich aber mit konz. Oxalsäurelösung spalten (W., *A.* **353**, 293).

8. ***1.3-Dimethyl-cyclopenten-(x)-on-(4)*** $C_7H_{10}O = (CH_3)_2C_5H_4O$.

Flüssiges eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclopenten-(x)-on-(4), α-Tetrachlordimethylcyclopentenon $C_7H_6OCl_4$ = ${CH_3\cdot C=CCl \atop OC-CCl_2}\!>\!CCl\cdot CH_3$ oder ${CH_3\cdot ClC-CCl_2 \atop OC-CCl}\!>\!C\cdot CH_3$ oder ${CH_3\cdot ClC-CCl \atop OC-CCl_2}\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* s. S. 57 beim isomeren β-Keton; wurde nicht ganz rein gewonnen, da sich das krystallinische Keton nicht vollkommen entfernen läßt (FRANCKE, *A.* **296**, 209). — Öl. Kp_{30}: 135°. — Liefert bei der Spaltung mit 10%iger Natronlauge die Säure $CCl_2:C(CH_3)\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CCl:CCl\cdot C(CH_3):CCl\cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 486).

Festes eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclopenten-(x)-on-(4), β**-Tetrachlordimethylcyclopentenon** $C_7H_6OCl_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot ClC—CCl\\OC—CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}CCl\\OC—CCl_2\end{matrix}\!\!>\!CCl\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}CH_3\cdot ClC—CCl_2\\OC—CCl\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5) (Syst. No. 668) durch Chlorkalk neben dem flüssigen Keton, von dem es durch Ausfrieren befreit wird (FRANCKE, *A.* **296**, 208). — Krystalle (aus Benzin). F: 60°. Verflüchtigt sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Gibt gut charakterisierte Verbindungen weder mit Alkali, noch mit NH_3, noch mit HCN.

9. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)*** $C_7H_{10}O$ = $\begin{matrix}H_2C—CH—CO\\ \quad CH_2 \\H_2C—CH—CH_2\end{matrix}$. Bezeichnung als ***Norcampher***: KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm.

10. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(7)*** $C_7H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. $\begin{matrix}H_2C—CH—CH_2\\ \quad CO \\H_2C—CH—CH_2\end{matrix}$ *B.* Unter den Produkten der trocknen Destillation von trans-hexahydroterephthalsaurem Barium mit Calciumcarbonat findet sich eine Fraktion vom Siedepunkt 150—180°, welche dieses Keton — analysiert in Form des Semicarbazons — zu enthalten scheint (ZELINSKY, *B.* **34**, 3801).

Semicarbazon $C_8H_{13}ON_3$ = C_7H_{10}:N·NH·CO·NH_2. Schuppen (aus Methylalkohol). F: 209—210° (Z.).

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{12}O$.

1. ***Cycloocten-(1)-on-(4), „Granatal"*** $C_8H_{12}O$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH$ [1]. *B.* Man destilliert N-Methyl-granateninjodmethylat (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3048) mit festem Kali und einigen Tropfen Wasser und kocht das übergegangene Öl mit verd. Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 2746). $\begin{matrix}H_2C—CH——CH\\ \quad N(CH_3)_2I \;\; CH\\H_2C—CH——CH_2\end{matrix}$ — Flüssigkeit von aromatischem, etwas an Terpentin erinnerndem Geruch. Kp: 200—201°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (C., S., *B.* **26**, 2748). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung (oder mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) entsteht Adipinsäure (C., S., *B.* **29**, 486). Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf (C., S., *B.* **26**, 2749).

2. ***1-Methyl-cyclohepten-(1)-on-(7), 1-Methyl-suberen-(1)-on-(7)*** $C_8H_{12}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\\H_2C\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Nitrosochlorid des 1-Methyl-cycloheptens-(1) (Bd. V, S. 71) mit Dimethylanilin auf 120° und kocht dann mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **345**, 145). — Kp: 200—205°. D^{21}: 0,9695. n_D^{21}: 1,4867.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot C_7H_9$:N·NH·CO·NH_2. F: 162—163° (W., *A.* **345**, 145).

3. ***1-Methylal-cyclohepten-(1), Suberenaldehyd*** $C_8H_{12}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CHO$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des Methylencycloheptans (Bd. V, S. 71) durch Natriummethylat; es wird durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zerlegt (WALLACH, KÖHLER, *C.* **1906** II, 602; W., *A.* **345**, 152). — Liefert beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (W., K.; W.).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3$ = $C_7H_{11}\cdot CH$:N·NH·CO·NH_2. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 203—204° (W., K., *C.* **1906** II, 602; W., *A.* **345**, 153).

4. ***1-Äthyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_8H_{12}O$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix}CO—CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch 6-stdg. Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 572; *Bl.* [4] **3**, 419). — Flüssigkeit von durch-

[1] Diese bereits von CIAMICIAN (Priv.-Mitt.) als wahrscheinlich bezeichnete Formel ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WILLSTÄTTER, WASER (*B.* **44**, 3424) bewiesen worden.

dringendem, etwas an Minze erinnerndem Geruch. Kp_8: 83°. — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 1.3-Diäthyl-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 140).

Oxim, 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-oxim-(3) $C_8H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_7 : N \cdot OH$. Nadeln (aus Petroläther). F: 106°. Löslich in Äther (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 420).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 240° (Zers.) (B., M., *Bl.* [4] **3**, 419).

5. ***1-Äthyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_8H_{12}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>C \cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt das Nitrosochlorid des 1-Äthyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 71) mit entwässertem Natriumacetat in Eisessiglösung und zerlegt das entstehende Oxim mit Schwefelsäure (WALLACH, MENDELSOHN-BARTHOLDY, *A.* **360**, 49). — Riecht dem Cyclohexanon ähnlich. Kp: 195—200°.

Oxim, 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-oxim-(6) $C_8H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C_6H_7 : N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 57° (W., M.-B., *A.* **360**, 49).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F.: 175° (W., M.-B., *A.* **360**, 49).

6. ***1-Äthylon-cyclohexen-(1), Δ^1-Tetrahydroacetophenon*** $C_8H_{12}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 - CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des Äthylidencyclohexans (Bd. V, S. 71) durch Erwärmen mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessiglösung oder mit Dimethylanilin und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 46). — Kp: 201—202°. D_4^{20}: 0,9655. n_D^{20}: 1,4881.

Oxim $C_8H_{13}ON = C_6H_9 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin und Benzol). F: 99° (W., E., *A.* **360**, 47).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_6H_9 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 220—221° (W., E., *A.* **360**, 47).

7. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = HC<\begin{smallmatrix}CH \cdot CH_2\\CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) in 90%igem Alkohol durch Einw. von Kupfer-Zink in der Kälte oder durch Erwärmen mit Zinkfeilspänen (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 78). — Flüssig. Kp_{32}: 88,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat asymm. Dimethylbernsteinsäure und das Lacton der α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung, die bald violett wird und verschwindet.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_6 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schuppen (aus Methylalkohol). F: 195° (C., R., *Soc.* **91**, 79).

3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{11}OCl = HC<\begin{smallmatrix}CCl \cdot CH_2\\CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer Suspension von Dimethyldihydroresorcin (Syst. No. 667) in Chloroform mit PCl_3 oder $POCl_3$ (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 117; C., RENOUF, *Soc.* **91**, 69). Farbloses, stark lichtbrechendes, pfefferminzartig riechendes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Äther (C., LE S.). — Kp_{20}: 99° (C., R.). — Zersetzt sich an der Luft unter dem Einfluß von Spuren von Feuchtigkeit unter Bildung von Dimethyldihydroresorcinhydrochlorid (Syst. No. 667) (C., LE S.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen das Lacton der α-Oxy-β.β-dimethyl-glutarsäure, β.β-Dimethyl-glutarsäure und etwas asymm. Dimethylbernsteinsäure (C., LE S.). Bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entstehen 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3), 5.5'-Dioxo-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(1)-yl-(1)] (Syst. No. 672), 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Bd. VI, S. 757) und 5.5'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') (C., R., *Soc.* **87**, 1494; **91**, 70). Mit Natrium und absol. Alkohol entsteht 1.1-Dimethyl-cyclohexandiol-(3.5)-monoäthyläther neben wenig 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) (C., R., *Soc.* **91**, 73). Durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Alkohol werden 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) erhalten; 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) allein erhält man bei Anwendung von Zinkfeile oder besser Zink-Kupfer (C., R., *Soc.* **91**, 75). Bei der Behandlung mit Zinkfeile und Eisessig oder verd. Essigsäure entstehen 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(5)-yl-(1)] (Bd. VI, S. 952) (C., R., *Soc.* **91**, 80). Einw. von HCl oder HBr in Eisessig führt zur Bildung von Dimethyldihydroresorcin-hydrochlorid bezw. -hydrobromid (C., LE S.). Beim Kochen von Chlordimethylcyclohexenon mit Kalilauge entsteht Dimethyldihydroresorcin (C., LE S., *Soc.* **83**, 118). Alkoh. Ammoniak reagiert bei 100° unter Bildung von Dimethyldihydroresorcin-diimid (Syst. No. 667) (HAAS, *Soc.* **89**, 194). Beim Erwärmen von Chlordimethylcyclohexenon mit alkoh. Natriumäthylatlösung im geschlossenen Gefäß

auf 100° entsteht 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)-äthyläther (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 19). Chlordimethylcyclohexenon kondensiert sich mit Natriummalonester zu 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-essigsäure-(3)-äthylester (C., G.). Mit alkoh. Äthylaminlösung bei 100° entsteht das Bis-äthylimid des Dimethyldihydroresorcins (HAAS, *Soc.* **95**, 424). Chlordimethylcyclohexenon kondensiert sich mit 2 Mol.-Gew. m-Phenylendiamin zum Bis-[3-amino-phenyl-imid] des Dimethyldihydroresorcins (Syst. No. 1758) (H., *Soc.* **89**, 388).

Semicarbazon $C_9H_{14}ON_3Cl = (CH_3)_2C_6H_5Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (Zers.); unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Äthylacetat und siedendem Alkohol (CROSSSEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 118).

3-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{11}OBr = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin und Phosphortribromid in Chloroform beim Erwärmen (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 120). — Farbloses, stark lichtbrechendes, pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{25}: 129°. — Entfärbt Brom in Chloroform. Geht beim Stehen, schneller beim Sättigen der Eisessiglösung mit HBr in Dimethyldihydroresorcin-hydrobromid über.

Semicarbazon $C_9H_{14}ON_3Br = (CH_3)_2C_6H_5Br:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Platten (aus Alkohol). F: 190° (Zers.); unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Chloroform, Benzol, siedendem Alkohol (C., LE S., *Soc.* **83**, 121).

3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{10}OBr_2 =$ $BrC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Bromdimethyldihydroresorcin $BrHC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}}{>}C(CH_3)_2$ und PBr_3 in Chloroform beim Erhitzen (C., LE S., *Soc.* **83**, 121). — Pyramiden (aus Alkohol oder Ligroin). F: 95,5—96°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in kalter Kalilauge. — Destilliert im Vakuum bei schnellem Erhitzen fast unzersetzt, unter gewöhnlichem Druck mit Zersetzung und HBr-Entwicklung. Wird durch $KMnO_4$ in der Kälte langsam oxydiert. Entfärbt Brom in Chloroform beim Erwärmen.

Semicarbazon $C_9H_{13}ON_3Br_2 = (CH_3)_2C_6H_4Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Gasentwicklung); unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Chloroform (C., LE S., *Soc.* **83**, 123).

3.4.6-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_9OBr_3 =$ $BrC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CH_2}{CO\cdot CHBr}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bromdimethyldihydroresorcin mit PBr_5 in Chloroform (C., LE S., *Soc.* **83**, 124). — Rechtwinklige Platten (aus Ligroin). F: 105,5° bis 106°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich in Alkohol, Ligroin. — Verliert beim Erhitzen HBr unter Bildung eines Rückstandes, der mit Brom Tribromxylenol vom Schmelzpunkt 176—177,5° (Bd. VI, S. 499) liefert. Entfärbt Brom in Chloroform langsam beim Erwärmen unter Bildung von 3.4.6.6-Tetrabrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5).

3.4.6.6-Tetrabrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_8OBr_4 =$ $BrC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CH_2}{CO\cdot CBr_2}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 3.4.6-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) in Chloroform in der Wärme (C., LE S., *Soc.* **83**, 125). Neben Tribromdimethylcyclohexenon bei längerem Erwärmen von Bromdimethyldihydroresorcin mit PBr_5 in Chloroform (C., LE S., *Soc.* **83**, 115, 125). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 117,5—118°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, leicht in Alkohol und heißem Ligroin. Unlöslich in Kalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ asymm. Dimethylbernsteinsäure. Wird von Brom nicht angegriffen.

8. ***2-Methyl-1-methylal-cyclohexen-(1)*** $C_8H_{12}O = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2 — CH_2}}{>}C\cdot CHO$ oder ***1-Methyl-2-methylal-cyclohexen-(2)*** $C_8H_{12}O = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CHO)}{CH_2 — CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$, ***Tetrahydro-o-toluylaldehyd.*** *B.* Das Oxim entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Nitrosochlorid des 2-Methyl-1-methylen-cyclohexans (Bd. V, S. 73); man erwärmt das Oxim mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, BESCHKE, *A.* **347**, 339).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 208—212°; unlöslich in Wasser (W., B., *A.* **347**, 339).

9. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{CO — CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Äthylidenbisacetylaceton (Bd. I, S. 813) mit 30%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2150). Bei 30-stdg. Kochen von 10 g Äthyliden-bis-[aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure]-tetraäthylester (Bd. III, S. 868) mit 200 g 20%iger Schwefelsäure (KN., *A.* **288**, 357). Beim Kochen der Verbindung $CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. IV, S. 82) mit 15%iger Schwefelsäure (KN., *B.* **36**, 2185). Bei

20-stdg. Kochen von 1 Tl. β-2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1452) mit 10 Tln. 20%iger Schwefelsäure (KN., KLAGES, *A.* **281**, 111; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 100). Aus 3.5-Diacetyl-dihydrokollidin (Syst. No. 3203) oder 5-Acetyl-dihydrokollidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3366) durch Kochen mit 10%iger Kalilauge (KN., RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1032). Neben anderen Produkten bei mehrstündigem Erhitzen von Dihydrokollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 25%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° (HANTZSCH, *A.* **215**, 48) oder beim Kochen des Esters mit Kalilauge (COHNHEIM, *B.* **31**, 1035). — *Darst.* Man kocht auf dem Wasserbade verflüssigten β-2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (sog. „Äthylidendiacetessigester") (aus 50 g Acetessigester und 8,5 g Acetaldehyd) 7 Stdn. mit einer Mischung von 100 g konz. Schwefelsäure und 400 g Wasser, destilliert mit Wasserdampf 100 ccm über, erhitzt wiederum 7 Stdn., destilliert weitere 100 ccm mit Wasserdampf über und leitet nach abermaligem 7-stdg. Kochen solange Wasserdampf hindurch, bis aus einer Probe des Destillats beim Sättigen mit fester Pottasche kein Öl mehr abgeschieden wird; aus den vereinigten wäßr. Destillaten scheidet man mit Pottasche Dimethylcyclohexenon und Alkohol ab, die durch Fraktionieren getrennt werden; Ausbeute: 15—20 g (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 191).

Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 208—209° (HA.), 208—210° (C.), 211° (KN., KL.), 211—212° (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 443). D^{20}: 0,940 (W.). n_D: 1,4827 (W.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1111,8 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 716, 722; *C.* **1902** I, 161). — Polymerisiert sich beim Kochen mit 70%iger Kalilauge zu Bis-dimethylcyclohexenon (S. 61) (KN., REINECKE, *B.* **32**, 423). Gibt bei der Reduktion über Nickel im Wasserstoffstrom bei 235° 1.3-Dimethyl-cyclohexan (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* **41**, 2941). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol „trans"-1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 18) (KN., *A.* **289**, 143; **297**, 119, 160, 175); bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther entstehen gleichzeitig in großer Menge hochsiedende Produkte (KN., *A.* **297**, 180). Durch Einw. von Natriumamalgam in saurer alkoh. Lösung oder von Aluminiumamalgam in Äther entsteht 5.5'-Dioxo-1.3.1'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Syst. No. 668) (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1322). Behandelt man Dimethylcyclohexenon in Eisessig zuerst mit 1 Mol.-Gew. Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub, so erhält man 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5) (KN., *A.* **297**, 183). Dimethylcyclohexenon liefert mit PCl_5 in Chloroform bei 0° 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(3.5) (Bd. V, S. 119) (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 3023). Absorbiert sehr heftig Brom unter Bildung eines Dibromids, das namentlich in der Wärme leicht in HBr und symm. m-Xylenol zerfällt (KN., *B.* **26**, 1951; KN., KL., *A.* **281**, 121) und mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht eine aus Alkohol in Nädelchen krystallisierende Verbindung $C_8H_8OBr_4$ oder $C_8H_6OBr_4$ [F: 138° (HA., *A.* **215**, 51), 136° (KN., KL.)] liefert. Dimethylcyclohexenon geht beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130—140° in 2.4.6-Trimethyl-pyridin über (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2129). Mit Ammoniumformiat entsteht bei 230° 5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan (KN., *A.* **297**, 193 Anm.). Beim Behandeln von Dimethylcyclohexenon in wäßr.-alkoh. Lösung mit der gleichen Menge salzsaurem Hydroxylamin und mit Soda bis zur neutralen Reaktion resultiert 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 113). Durch Einw. einer methylalkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (hergestellt aus 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol) auf Dimethylcyclohexenon entsteht 1-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexanoxim-(5) (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1340). Löst sich in wäßr. schwefliger Säure zu einer Säure $C_8H_{14}O_4S$ (s. u.) (KN., REINECKE, *B.* **37**, 4040). Löst sich leicht in einer konz. Lösung von Natriumdisulfit und wird durch Erwärmen mit Soda unverändert wieder abgeschieden (HANTZSCH, *A.* **215**, 50). Bei der Kondensation von Dimethylcyclohexenon mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Alkali entsteht 1.5-Dimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-on-(3) (GARELLI, *G.* **23** I, 572; KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 118; KOHLER, *Am.* **37**, 382). Kondensiert man Dimethylcyclohexenon mit Bromessigester in Gegenwart von Zink und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so entsteht 1.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-essigsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 895) (WALLACH, *A.* **323**, 141). Dimethylcyclohexenon gibt mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Diäthylamin [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-cyanessigsäureäthylester (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4473). Wird durch Phenylmagnesiumbromid in 1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(5) übergeführt (KOHLER, *Am.* **37**, 381). — Die alkoh. Lösung von Dimethylcyclohexenon wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (RABE, *B.* **40**, 2484 Anm.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 179—180° (KN., *A.* **297**, 165).

Verbindung von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit schwefliger Säure $C_8H_{14}O_4S$. *B.* Durch Schütteln von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit wäßr. schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **37**, 4040). — $NaC_8H_{13}O_4S$. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Wasser. Gibt beim Erwärmen mit konz. wäßr. Cyankaliumlösung 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclohexanon-(5) (Syst. No. 1284) (K., LANGE, *B.* **37**, 4061).

Bis-dimethylcyclohexenon $C_{16}H_{24}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht den Ester $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. IV, S. 82), „Äthylidenbisacetessigester", [β-2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester], 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester oder 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 59—60) mit 70%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 421). — Blättchen (aus verd. Alkohol); Nadeln (aus Ligroin); große Krystalle (aus Benzol). F: 113°. Kp_{11}: 185—188°; Kp_{758}: 258—262° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Äther, Chloroform und Benzol; in konz. Salzsäure mit goldgelber Farbe löslich. — Reduziert alkal. $KMnO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur. Bleibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Mit Semicarbazid entstehen Krystalle vom Schmelzpunkt 212°.

(Formel: $CH_3\cdot C\langle CH=C(OH)—HC\langle CH(CH_3)\cdot CH_2 ... \rangle$; Ringglieder: CH, OH, CH·CH₃; CH₃·C, C, HC, CH₂; H₂C, CH₂, OC, C·CH₃; CH₃·CH, CH (?).)

Hydroxylaminderivat aus Bis-dimethylcyclohexenon $C_{16}H_{25}O_2N$ oder $C_{16}H_{23}ON$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197°; leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, unlöslich in Wasser (K., R., *B.* **32**, 423).

Phenylhydrazinderivat aus Bis-dimethylcyclohexenon $C_{22}H_{30}ON_2$ oder $C_{22}H_{28}N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202—204°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Äther, ziemlich schwer löslich in Ligroin (K., R., *B.* **32**, 424).

1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) $C_8H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_6:N\cdot OH$. Wahrscheinlich Isomerengemisch (WOLFF, *A.* **322**, 381). — *B.* Man neutralisiert die wäßr.-alkoh. Lösung von 4 g Keton und 4 g salzsaurem Hydroxylamin mit Soda und gießt nach 48 Stdn. in viel Wasser (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 113). — Prismen (aus Ligroin). Sublimiert in Blättchen. F: 68—74° (W.), 76° (HANTZSCH, *B.* **18**, 2582); F: 70—78°; Kp_{19}: 140—141°; sehr flüchtig; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (KN., KL.). — Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° in symm. Xylidin über; beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid entsteht das Acetylderivat des symm. Xylidins (W., *A.* **322**, 355, 381). — $C_8H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°; sublimiert in der Wärme; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und CS_2 (KN., KL.).

10. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(6)*** $C_8H_{12}O = HC\langle{C(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 — CO}\rangle CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Holzes; findet sich daher im Holzteeröl, dem es nebst anderen Ketonen durch Salzsäure entzogen wird; man isoliert es als benzoyliertes Oxim (Syst. No. 929) (BÉHAL, *C. r.* **125**, 1036; **132**, 342; *Bl.* [3] **25**, 242; KESTNER & CIE., D. R. P. 99255; *C.* **1898** II, 1232). — Nicht krystallisierendes Öl. Kp: 192—193° (K. & CIE.), 194° (B.). D^0: 0,9539 (B.; K. & CIE.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — Liefert bei der Oxydation mit 5%iger Permanganatlösung Essigsäure und α-Methyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 689). Addiert Brom (B.; K. & CIE.). Verbindet sich nicht mit Disulfit (K. & CIE.). Riecht nach Cumarin, Mandeln und Pfefferminz (B.). — Das Oxim schmilzt bei 102° (B.; K. & CIE.).

11. ***1-Methyl-3-methylal-cyclohexen-(3)*** $C_8H_{12}O = HC\langle{C(CHO)\cdot CH_2 \atop CH_2 — CH_2}\rangle CH\cdot CH_3$ oder ***3-Methyl-1-methylal-cyclohexen-(1)*** $C_8H_{12}O = H_2C\langle{CH(CH_3)\cdot CH \atop CH_2 — CH_2}\rangle C\cdot CHO$, ***Tetrahydro-m-toluylaldehyd.*** *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des 3-Methyl-1-methylen-cyclohexans (Bd. V, S. 73) durch Erwärmen mit alkoh. Alkali (WALLACH, *A.* **347**, 344).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 206—207°; schwer löslich (W.).

12. ***4-Methyl-1-methylal-cyclohexen-(1), Δ¹-Tetrahydro-p-toluylaldehyd*** $C_8H_{12}O = CH_3\cdot HC\langle{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CHO$. *B.* Das Oxim entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Nitrosochlorid des 4-Methyl-1-methylen-cyclohexans (Bd. V, S. 74) (WALLACH, EVANS, *A.* **347**, 346).

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 192—194° (W., E.).

13. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_8H_{12}O = CH_3\cdot HC\langle{CO — CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CH_3$ oder ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_8H_{12}O = OC\langle{CH:C(CH_3) \atop CH_2 — CH_2}\rangle CH\cdot CH_3$, ***Laurenon.*** Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, *Report of the British Association for the*

Advancement of Science **1900**, 327[1]). — *B.* Bei der Oxydation der Lauronolsäure und γ-Lauronolsäure mit Permanganat (TIEMANN, *B.* **33**, 2950). — Nußartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 92—95°; $D^{12.5}$: 0,9572; n_D: 1,48535; optisch inaktiv (T.). — Liefert mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin das Oxim, mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin ein Oxaminooxim (Syst. No. 1938) (T.).

Laurenonoxim $C_8H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_6{:}N\cdot OH$. Prismen (aus Ligroin). F: 105—107° (TIEMANN, *B.* **33**, 2950).

14. ***1-Methoäthyl-cyclopenten-(1)-on-(3), Tanacetophoron*** $C_8H_{12}O$ = $\begin{matrix} OC—CH \\ H_2C—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Tanacetogendicarbonsäure $\begin{matrix} H_2C \\ HO_2C\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ bei der Destillation mit Natronkalk (SEMMLER, *B.* **25**, 3350). — Öl vom Geruch des Campherphorons. Kp_{13}: 89—90°; D^{20}: 0,9378; n_D: 1,4817 (S.). — $KMnO_4$ erzeugt 2-Methylhexanon-(3)-säure-(6) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 439).

15. ***1-Methyl-2-äthylon-cyclopenten-(1), Methyl-[2-methyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_8H_{12}O$ = $\begin{matrix} H_2C—C(CO\cdot CH_3) \\ H_2C———CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Octandion-(2.7) mit alkoh. Kali (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **57**, 242; BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 852). Entsteht daher auch beim Kochen von (50 g) α.α'-Diacetyl-adipinsäure-ester mit alkoh. Kali (50—55 g KOH) (PERKIN, *Soc.* **57**, 209; M., P., *Soc.* **57**, 242). Entsteht auch in sehr kleiner Menge beim Verseifen von α.δ-Diacetyl-valeriansäure-ester durch alkoh. Kali (P.). — Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{760}: 191° (M., P.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Essigsäure und γ-Acetyl-buttersäure (B., K.). Durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther erhält man 1-Methyl-2-[äthylol-(2[1])]-cyclopentan (Bd. VI, S. 19) und eine sehr dickflüssige Verbindung $C_{16}H_{28}O_2$ (?) vom Kp_{50}: 250—255° (M., P.). Beim Behandeln einer Lösung des Ketons in 50%igem Alkohol mit Natriumamalgam bilden sich β.γ-Dioxy-β.γ-bis-[2-methyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-butan $C_{16}H_{26}O_2$ (Bd. VI, S. 952) und eine ölige Verbindung $C_{16}H_{24}O$ (?) (Kp_{25}: 220—225°) (M., P.).

Oxim $C_8H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. Dicke Prismen (aus Ligroin). F: 85°; reichlich löslich in organischen Mitteln (PERKIN, *Soc.* **57**, 237). — Wandelt sich beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit HCl gesättigt ist, in die Verbindung $C_8H_{13}ON$ (s. u.) um (P.).

Verbindung $C_8H_{13}ON$, vielleicht $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man leitet in ein abgekühltes Gemisch aus 9 g Oxim des 1-Methyl-2-äthylon-cyclopentens-(1), 90 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid unter Abkühlen Chlorwasserstoff ein und erhitzt dann im Einschlußrohr 2 Stdn. lang auf 100° (PERKIN, *Soc.* **57**, 238). — Flüssig. Kp: 164—165°. Riecht stechend und unangenehm. Mischt sich mit Wasser. Kräftige Base. — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

16. ***1-Methyl-3-äthylon-cyclopenten-(3), Methyl-[3-methyl-cyclopenten-(5)-yl]-keton*** $C_8H_{12}O$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C—CH_2 \\ HC—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von 3-Methyl-octanon-(6)-al-(1)-säure-(8)-äthylester mit verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1949, 1968). — Öl. Kp_{100}: 110—115°.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_5H_6\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 207—209° (HAR., HAW., P., *Soc.* **93**, 1969).

17. ***Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(6)*** $C_8H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Destillation der Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3) mit Calciumhydroxyd (KOMPPA, HIRN, *B.* **36**, 3611). — Amorph. F: 157—158°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach Campher.

$$\begin{matrix} H_2C—CH—CH_2 \\ |\quad\ CH_2\ \ CH_2 \\ OC—CH—CH_2 \end{matrix}$$

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_3 = C_8H_{12}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Mikroskopische Nadeln. F: 189° bis 190°; leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, sehr wenig in Wasser, Äther, Benzol (K., H., *B.* **36**, 3611).

---

[1]) Zur Formulierung vgl. auch die Arbeit von BREDT (*J. pr.* [2] **83**, 401), die nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienen ist.

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O$.

1. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexen-(1) (?), Äthyl-[cyclohexen-(1)-yl]-keton (?)*** $C_9H_{14}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man kocht das Oxim, das beim Erwärmen des Nitrosochlorids aus Propylidencyclohexan (Bd. V, S. 77) mit Dimethylanilin oder in Eisessiglösung mit Natriumacetat entsteht, mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **360**, 57). — Kp: um 218°.

2. ***Keton*** $C_9H_{14}O$. Struktur: $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C—C}{C—CO}>C—C—C—C$ ***(Propylcyclohexenon ?).*** *B.* Das Oxim entsteht beim Erwärmen des Nitrosochlorids des 1-Propyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 76) mit methylalkoholischem Natriummethylat; man zerlegt das Oxim durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **360**, 58). — Das Oxim ist flüssig; das Semicarbazon schmilzt bei 140—141°.

3. ***1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4)*** $C_9H_{14}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Sabinaketon oder dessen Semicarbazon mit verd. Schwefelsäure, neben viel 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (WALLACH, *A.* **359**, 270). Beim Erwärmen von 1-Chlor-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4) mit der doppelten Gewichtsmenge Dimethylanilin, neben wenig 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) (W., HEYER, *A.* **359**, 277). Zur Reinigung stellt man das Semicarbazon dar und zerlegt dieses durch kurzes Erwärmen mit Oxalsäure (W., H., *A.* **362**, 280). — Kp_{12}: 95—96°; D^{22}: 0,944; n_D^{22}: 1,4817 (W., H., *A.* **362**, 280). — Wird durch Oxalsäure nicht verändert, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (W., H., *A.* **359**, 278). — Das Semicarbazon schmilzt bei 169—170° (W., *A.* **359**, 274).

4. ***1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(6)*** $C_9H_{14}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CO}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des 1-Methoäthyl-cyclohexens-(1) (Bd. V, S. 77) durch Erwärmen mit alkoh. Piperidinlösung oder mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung; man spaltet es durch Erwärmen mit Schwefelsäure (WALLACH, MALLISON, *A.* **360**, 69; W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 417). — Oxim. F: 72°. — Semicarbazon. F: 165—166°.

5. ***1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_9H_{14}O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH : CH}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phellandren (Bd. V, S. 131) durch Oxydation mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht, langsamer im zerstreuten Tageslicht (WALLACH, *A.* **343**, 30). Durch Oxydation von β-Phellandrenglykol (Bd. VI, S. 753) mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung (W., *A.* **343**, 37). Beim Kochen von 1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4) mit verd. Schwefelsäure (W., HEYER, *A.* **359**, 278). In geringer Menge beim Kochen von Nopinon mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **356**, 235). Beim Kochen von Sabinaketon oder dessen Semicarbazon mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **359**, 270). — Nach Cuminaldehyd riechende Flüssigkeit. Kp: 218—219°; Kp_{12}: 93—95°; D^{19}: 0,947; n_D^{19}: 1,4807 (W., *A.* **359**, 281). Das Präparat aus Sabinaketon ist optisch aktiv; α_D: $+2^0 15'$ (l = 10 cm) (W., *A.* **359**, 281). — Polymerisiert sich sehr leicht beim Sieden unter Atmosphärendruck, sowie in äther. Lösung bei Gegenwart von Pottasche oder noch schneller durch festes Kali, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol (W., *A.* **359**, 281). Bei der Reduktion mit Natrium in feuchtem Äther oder in Alkohol entsteht neben viel Harz 1-Methoäthyl-cyclohexanol-(4), das wie Terpineol riecht und durch CrO_3 zu 1-Methoäthyl-cyclohexanon-(4) oxydiert wird (W., *A.* **343**, 32). 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$ (W., *A.* **343**, 32). Gibt mit H_2S in alkoh.-ammoniakalischer Lösung fast quantitativ eine (aus Chloroform + Alkohol undeutlich krystallisierende) Schwefelverbindung vom Schmelzpunkt 121—122° (W., *A.* **343**, 32). Methoäthylcyclohexenon aus Sabinaketon lieferte mit Methylmagnesiumjodid in Äther eine Organomagnesiumverbindung, die beim Zersetzen mit Eis stark racemisiertes d-α-Phellandren (Bd. V, S. 131) und schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(2)-ol-(1) (Bd. VI, S. 60) ergab (W., *A.* **359**, 283).

Bis-[1-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)] $C_{18}H_{28}O_2$. *B.* Aus 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) beim Sieden unter gewöhnlichem Drucke, sowie beim Stehenlassen mit Pottasche in Äther oder mit Kali in Alkohol (WALLACH, *A.* **359**, 281). — Nadeln (aus Äther). F: 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Äther. — Scheint bei längerer Berührung mit dem Lösungsmittel zu dissoziieren.

Semicarbazon des 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-ons-(4) $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 185°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (W., *A.* **359**, 273).

6. ***1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{14}O = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt das Gemisch von 12 g 3-Isopropyliden-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester und einer Lösung von 7 g KOH in 100 ccm Methylalkohol nach 24-stdg. Stehen 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1745). Neben 1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4) in sehr geringer Menge beim Erwärmen von 1-Chlor-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4) mit Dimethylanilin (WALLACH, HEYER, *A.* **359**, 278). — Farbloses Öl. Kp_{749}: 219—221°; Kp_{100}: 160° (P., S.). — Addiert HBr in Eisessig unter Bildung von 1^1-Brom-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4) (P., S.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 201° (Zers.) (P., S., *Soc.* **91**. 1746), 199—200° (W., H.. *A.* **359**, 278). Ziemlich schwer löslich (W., H.).

7. ***1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4)*** $C_9H_{14}O = OC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Präparat von Perkin*** $C_9H_{14}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_9O$. *B.* Aus 1-[$1^1$-Metho-äthylol-($1^1$)]-cyclohexanon-(4), das aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in geringer Menge entsteht, durch folgeweise Behandlung mit HBr und alkoh. Kali (PERKIN, *Soc.* **85**, 659, 670). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 184—186°. — Reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von β-Terpineol (Bd. VI, S. 62).

b) ***Präparat von Semmler, Hoffmann, Pinophoron*** $C_9H_{14}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_9O$. *B.* Neben Aceton und einem Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Bd. V, S. 121) durch trockne Destillation des Calciumsalzes der rohen Pinonsäure (Syst. No. 1284) (S., H., *B.* **37**, 239). — Kp: 203—205°. D: 0,9284. n_D: 1,4805. — Das Produkt der Einw. von Hydroxylamin lagert sich zum Lactam der ε-Amino-γ-isopropenyl-n-capronsäure um.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 157—158° (S., H., *B.* **37**, 240).

8. ***1-Methyl-2-äthylon-cyclohexen-(1), Methyl-[2-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_9H_{14}O = H_2C<\substack{CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)\\CH_2 —— CH_2}>C\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g Nonandion-(2.8) in das 6—8-fache Vol. abgekühlter konz. Schwefelsäure (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 16; BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 853). — Nach Pfefferminz riechendes Öl. Kp_{755}: 205—206° (KI., P.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (KI., P.). Unlöslich in Wasser. mischt sich mit organischen Solvenzien (KI., P.). — Mit Natrium und feuchtem Äther entstehen 1-Methyl-2-[äthylol-(2^1)]-cyclohexen-(1), 1-Methyl-2-[äthylol-(2^1)]-cyclohexan und eine ölige Verbindung $C_{18}H_{32}O_2$ vom Kp_{50}: 255—265° (KI., P.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$; verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (KI., P.). Wird von P_2O_5 nicht verändert (KI., P.). Durch Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf das Keton wird o-Menthadien-(1.8(9)) (Bd. V, S. 124) erhalten (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1077).

Oxim $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Dickflüssig (KI., P.. *Soc.* **57**, 19).

9. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_9H_{14}O = H_2C<\substack{CH(C_2H_5)\cdot CH_2\\CO —— CH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 847) durch 3—4-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge 10%iger Kalilauge (WALLACH, *A.* **323**, 145). — Kp: 232°; Kp_{14}: 102°.

10. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1), Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(3)-yl]-keton*** $C_9H_{14}O = CH_3\cdot CO\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH_3$.

a) ***Optisch inaktives 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1)*** $C_9H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von (inaktivem) p-Menthantriol-(1.8.9) mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung und Destillation der Reaktionsflüssigkeit mit Dampf [durch Abspaltung von Wasser aus primär entstandenem 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1)] (WALLACH, RAHN, *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 89; STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2151). — Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 205—206° (W., R.); Kp_4: 68,5—70° (ST., H.). D^{15}: 0,9435 (ST., H.); D^{19}: 0,940 (W., R.). n_D^{15}: 1,47421 (ST., H.); n_D^{19}: 1,4719 (W., R.). — Gibt mit Natriumhypobromit Tetrahydro-p-toluylsäure (ST., H.). Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol oder Äther entsteht 1-Methyl-4-[äthylol-(4^1)]-cyclohexen-(1) (W., R.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Methyl-p-tolyl-keton (W., R.). NOCl wird unter Bildung eines krystallisierten Nitrosochlorids addiert (W., R., *A.* **324**, 90).

Oxim $C_9H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 51°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., R., *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 90).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen. Schmilzt etwas oberhalb 160° (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2151); F: 164—165° (W., R., *C.* **1902** I, 1294; *A.* **324**, 89).

b) ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_9H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus opt. akt. (vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2146) p-Menthantriol-(2.8.9) durch Oxydation mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung und nachträgliches Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 92). — Liefert ein Oxim vom Schmelzp. 50°, ein Semicarbazon vom Schmelzp. 163° (W., R.).

11. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(3), Methyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_9H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot C{<}{CH \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 78) durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessiglösung; es wird durch verd. Schwefelsäure zerlegt (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 53; W., RENTSCHLER, *A.* **365**, 272). — Durchdringend, in verd. Lösung anisartig riechend. Kp: 212—214°; D^{20}: 0,942; n_D^{20}: 1,4782 (W., E.). — Läßt sich in alkoh. Lösung durch Natrium zu einem gesättigten Keton reduzieren, das durch Natriumhypobromit zu fester Hexahydrotoluylsäure oxydiert wird (W., E.; vgl. W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 440).

Oxim $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin). F: 117° (W., E.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 220° (W., E.).

12. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4), Isocampherphoron*** $C_9H_{14}O = OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH_2 — CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation der sirupösen Säure, die neben Dioxydihydro-β-campholensäure aus β-Campholensäure mit $KMnO_4$ entsteht, für sich oder mit Wasserdampf (TIEMANN, *B.* **30**, 249). — Flüssigkeit von eigenartigem, an Campherphoron erinnerndem Geruch. Kp_{13}: 97—99°; Kp_{760}: 217°. D^{20}: 0,9424. n_D: 1,48458. — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° 3.3-Dimethyl-hexanon-(2)-säure-(6) (Bd. III, S. 708), bei stärkerer Oxydation mit $KMnO_4$ α.α-Dimethyl-glutarsäure. Mit alkal. Bromlösung entsteht reichlich $CHBr_3$ (bezw. CBr_4) und ein bei 175° schmelzendes Lacton. Gibt mit Hydroxylamin in Alkohol leicht 2-Hydroxylamino-1.1.2-trimethyl-cyclohexanoxim-(4) (Syst. No. 1938).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. — Nadeln (aus Essigester). F: 211° (TIEMANN, *B.* **30**, 250).

13. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_9H_{14}O = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH_2 — CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid oder Nitrosat des α-Cyclogeraniolens (Bd. V, S. 79) beim Erwärmen mit alkoh. Alkali (WALLACH, SCHEUNERT, *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 103); man zerlegt es durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure. — Dem Rainfarnöl ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 195—196°. D^{25}: 0,9245. Etwas löslich in Wasser. n_D^{25}: 1,4749.

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-oxim-(4) $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot OH$. Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 128—129°; Kp_{15}: 131—132° (W., SCH., *C.* **1902** I, 1295; *A.* **324**, 103).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 158—159°; ziemlich löslich in Äther (W., SCH., *C.* **1902 I**, 1295; *A.* **324**, 105).

14. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5)*** $C_9H_{14}O = H_2C{<}{C(CH_3):CH \atop CO —— CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* s. u. bei Isophoron. — Nur in Form seines Oxims isoliert.

Oxim, 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-oxim-(5) $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (FOCK, *A.* **299**, 173; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 634). F: 99—100° (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 170; vgl. auch TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 382; WOLFF, *A.* **322**, 379; CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 24).

15. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), Isophoron, Isoacetophoron*** $C_9H_{14}O = HC{<}{C(CH_3) \cdot CH_2 \atop CO —— CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5) (s. o.) (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 189; KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 202; WOLFF, *A.* **322**, 379), Mesityloxyd, Mesitylen und anderen Produkten bei der Kondensation von Aceton mit Ätzkalk (FITTIG, *A.* **110**, 36; B., R., *A.* **289**, 10; **299**, 166), Natriumäthylat (B., R.; KERP, *A.* **290**, 137; K., M., *A.* **299**, 194; vgl. auch TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 380) oder Natriumamid

(Höchster Farbw., D. R. P. 134982; C. **1902** II, 1164; FREUND, SPEYER, *B.* **35**, 2322). Durch Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Acetessigester und Mesityloxyd (KNOEVENAGEL, FISCHER, *A.* **297**, 185; KN., *B.* **39**, 3445 Anm. 1), neben $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot ONa$ (MERLING, *B.* **38**, 983) und 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(5) (W.). Durch Erwärmen von 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-essigsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 24). Durch Kochen von 1.1-Dimethyl-3-[3^2-metho-propen-(3^1)-yl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (?) (S. 164) mit Ameisensäure (KNOEVENAGEL, BLACH, *B.* **39**, 3455). — Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruch und kühlendem Geschmack. Kp_{10}: 89° (B., R., *A.* **299**, 166); Kp_{15}: 100—102° (KE., *A.* **290**, 138); Kp_{17}: 98° (KN., F., *A.* **297**, 136); Kp_{18}: 99°; Kp_{24}: 102,5—103°; Kp_{32}: 109°; Kp_{754}: 214° (C., G.); Kp_{760}: 213—214° (korr.) (KN., F.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (KN., F.). D_4^{18}: 0,9228 (KN., F.); $D_4^{20,5}$: 0,9255 (KE.). Fast unlöslich in Wasser (KN., F.). n_D^{18}: 1,4766 (KN., F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1259,2 Cal. (SUBOW, Ж. **33**, 722; *C.* **1902** I, 161). — Bei der Oxydation von Isophoron mit $KMnO_4$ entstehen asymm. Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$, $\beta.\beta$-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure $C_8H_{14}O_3$ (Bd. III, S. 707), $\alpha.\varepsilon$-Dioxo-$\gamma.\gamma$-dimethyl-önanthsäure $C_9H_{14}O_4$ (Bd. III, S. 759) sowie das Lacton $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 - CO\\CH:C(CH_3)\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2460) (BR., R., *A.* **299**, 160; C., G., *Soc.* **95**, 21; vgl. auch KE., MÜ., *A.* **299**, 198). Isophoron gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in alkoholischer, schwach salzsaurer Lösung Dihydroisophoron (SKITA, *B.* **42**, 1630). Wird durch Natrium und Alkohol glatt in „trans"-Dihydroisophorol $C_9H_{18}O$ (Bd. VI, S. 22) verwandelt (KN., F., *A.* **297**, 194). Die Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther liefert neben „trans"-Dihydroisophorol 1.1'-Dioxy-3.3.5.3'.3'.5'-hexamethyl-dicyclohexyl-(1.1') (Bd. VI, S. 757) (KERP, *A.* **290**, 138). Isophoron addiert 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung eines zersetzlichen Dibromids (KN., F., *A.* **297**, 188; KE., MÜ., *A.* **299**, 214). Wird durch HBr in Eisessig kaum verändert (KE., MÜ.). Bei der Destillation des Isophorons mit P_2O_5 entstehen Cumol und Pseudocumol (KE., *A.* **290**, 130, 147; vgl. FITTIG, *A.* **112**, 314). Reagiert mit PCl_5 unter Bildung von 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5) (Bd. V, S. 121) (KN., F., *A.* **297**, 191). Löst sich sehr langsam in wäßr. schwefliger Säure unter Bildung von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1572) (KE., MÜ., *A.* **299**, 215). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (KN., F.). Durch Kochen mit Ammoniumformiat entsteht die Formylverbindung des Dihydroisophorylamins (Syst. No. 1594) (KE., MÜ., *A.* **299**, 221).

Oxim, **1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5)** $C_9H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot OH$. Nadeln oder Prismen (aus Äther-Petroläther). Hexagonal (FOCK, *A.* **299**, 173). F: 74—75° (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 189), 75—76° (BREDT, RÜBEL, *A.* **299**, 170), 78° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 24), 79—80° (KERP, *A.* **290**, 140). Kp_{16}: 134°; Kp_{40}: 153° (KN.). — Beständig gegen konz. Schwefelsäure und $ZnCl_2$ (KE.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Isophorylamin $C_9H_{15} \cdot NH_2$ (Syst. No. 1595) (KERP). Gibt beim Erhitzen mit 15 Tln. 20%iger Salzsäure auf 170° 5-Amino-1.2.3-trimethyl-benzol (WOLFF, *A.* **322**, 380).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°; zersetzt sich bei 195° (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 24).

16. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(6), β.γ-Pulenenon*** $C_9H_{14}O = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH:CH\\CH_2 \cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) durch mehrtägiges Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure nach Zusatz von etwas $PtCl_4$ (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1806). — Angenehm pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{757}: 172—174°; Kp_{18}: 63—65°. $D_4^{17,7}$: 0,9055. $n_\alpha^{17,7}$: 1,45302; $n_D^{17,7}$: 1,45582; $n_\gamma^{17,7}$: 1,46866. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(6) (Bd. VI, S. 50). Kalte konz. Schwefelsäure lagert in 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) um.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_5:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 129°; leicht löslich (AU., H., *B.* **41**, 1807).

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(6), 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6), Dichlor-β.γ-pulenenon $C_9H_{12}OCl_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH:CH\\CH_2 \cdot CO\end{matrix}>C(CH_3) \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) (AUWERS, *B.* **39**, 3749; AU., HESSENLAND, *B.* **41**, 1805). — Öl. Kp_9: 112—114°; Kp_{13}: 121—122,5° (AU.). D_4^{19}: 1,2010; D_4^{22}: 1,2008 (AU.). n_α^{22}: 1,49687; n_D^{19}: 1,50122; n_D^{22}: 1,50002; n_γ^{22}: 1,51395 (AU.). — Wird durch kalte konz. Schwefelsäure in 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) umgelagert (AU., H.). Ist beständig gegen siedende verd. Schwefelsäure, 80%ige Essigsäure und gegen HCl in Eisessig (AU., H.). Durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (AU., H.).

17. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2), α.β-Pulenenon*** $C_9H_{14}O$ = $CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) mit Zinkstaub und Essigsäure nach Zusatz von $PtCl_4$ (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1812). Aus 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) durch Umlagerung mit kalter konz. Schwefelsäure (AU., H.). — Öl von angenehm ätherischem, an Krauseminze erinnernden Geruch. Kp_{753}: 208°; Kp_{15}: 86—88°. $D_4^{18,5}$: 0,9317. $n_\alpha^{18,5}$: 1,47613; $n_D^{18,5}$: 1,47958; $n_\gamma^{18,5}$: 1,49688. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhält man in wäßr. Lösung α′-Oxy-α.α.α′-trimethyl-adipinsäure (Bd. III, S. 464), in wäßr. Aceton α.α-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure. Reduktion mit Natrium und Alkohol führt zu Pulenol $C_9H_{18}O$ (Bd. VI, S. 22).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_3C_6H_5$:N·NH·CO·NH_2. Prismen (aus Methylalkohol). F: 200—201°; leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Methylalkohol (AU., H., *B.* **41**, 1812).

1¹.1¹-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(3)-on-(2), Dichlor-α.β-pulenenon $C_9H_{12}OCl_2$ = $CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (AUWERS, *B.* **39**, 3750; AU., HESSENLAND, *B.* **41**, 1808). — Tafeln. F: 40—41° (AU.; AU., HES.), 41° (AU., V. D. HEYDEN, *B.* **42**, 2417). Kp_{750}: 278—279°; Kp_{21}: 159—160°; Kp_9: 141—143° (AU., HES.); Kp_{13}: 146—146,4° (AU., V. D. H.). $D_4^{23,5}$ (flüssig): 1,2254; D_4^{45}: 1,2074 (AU.); D_4^{45}: 1,2067 (AU., V. D. H.). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln (AU., HES.). $n_\alpha^{45,8}$: 1,51125; $n_D^{45,8}$: 1,51508; $n_\gamma^{45,8}$: 1,53365 (AU., V. D. H.); n_α^{46}: 1,51066; n_D^{46}: 1,51419; n_γ^{46}: 1,53237 (AU.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhält man 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexandiol-(3.4)-on-(2) und andere Produkte (AU., HES.). Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zu 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) und der Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{Cl_2HC}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CH_2}{CH_2—CH_2}>C(CH_3)\cdot(CH_3)\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{CH_2—CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHCl_2}$; die letzte Verbindung entsteht fast quantitativ, wenn die Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol und etwas Eisessig ausgeführt wird (AU., HES.). Dimethyldichlormethylcyclohexenon addiert in CS_2 1 Mol.-Gew. Brom (AU., HES.). Liefert durch Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge 3-Chlor-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2), bei der Einw. von überschüssiger alkoh. Kalilauge 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2) und $\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylol (Bd. V, S. 119) (AU., HES., *B.* **41**, 1821). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther bildet sich 1.4.4-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexanon-(2) (AU., HES., *B.* **41**, 1804).

18. ***1-Methyl-3-[propen-(3²)-yl]-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{14}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2:CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot CH_2}{OC\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von β′-Methyl-α-allyl-adipinsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des gebildeten Methylallyladipinsäureanhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). — Kp: 188°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)(CH_2:CH\cdot CH_2)C_5H_6$:N·NH·CO·$NH_2$. F: 156° (B., *C. r.* **144**, 1358; *Bl.* [4] **3**, 780).

19. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(3)-on-(2), Pulegenon*** $C_9H_{14}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot C\cdot CO}{HC\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ (vgl. auch β-Campherphoron, S. 69). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **327**, 153. — *B.* Das Oxim entsteht durch Erwärmen von Pulegennitrosochlorid (Bd. V, S. 80) mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol; es wird durch Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure gespalten (WALLACH, THEDE, *C.* **1902** I, 1295; W., COLLMANN, TH., *A.* **327**, 133). — Riecht pulegonartig. Kp: 189—190°; D^{20}: 0,914; n_D^{20}: 1,4645 (W., TH.; W., C., TH.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Isobuttersäure (W., C., TH.). Die Reduktion mit Natrium in Äther führt zu Dihydropulegenol C_9H_{17}·OH (Bd. VI, S. 23) und einem Pinakon vom Kp_{15}: 205—210° (W., C., TH.).

Oxim, 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(3)-oxim-(2) $C_9H_{15}ON$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_4$:N·OH. Kp_{11}: 120—125° (W., TH., *C.* **1902** I, 1295); Kp_{15}: 123—126°; Kp: 237—242° (W., C., TH., *A.* **327**, 133).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_4$:N·NH·CO·NH_2. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 183—184° (W., TH., *C.* **1902** I, 1295; W., C., TH., *A.* **327**, 134).

20. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH \\ H_2C\cdot CO$ >C·CH_3 oder ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(5)-on-(2)*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH$ >C·CH_3 oder Gemisch beider. *B.* Aus einem Gemisch fester Nitrosochloride des rechtsdrehenden Apofenchens C_9H_{16} (Bd. V, S. 80) durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessig und Zerlegung des entstandenen Oxims durch verd. Schwefelsäure (WALLACH, RITTER, *A.* **369**, 85). — Riecht stark, deutlich an Carvon erinnernd. Kp: 204—206°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_4$:N·NH·CO·NH_2. Blättchen. F: 149° bis 150°; leicht löslich in Alkohol, merklich auch in Äther (W., R., *A.* **369**, 85).

21. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)_2C:C—CO \\ H_2C\cdot CH_2$ >CH·CH_3.

a) ***Inaktives 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2C:]C_5H_5O$. *B.* Inaktives 1-Methyl-cyclopentanon-(2) wird in Gegenwart von Natriumäthylat mit Aceton kondensiert (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **23**, 160). — Kp_{10}: 82° bis 83°. D_4^0: 0,9463; D_4^{20}: 0,9305.

b) ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(2) von unbekanntem optischem Verhalten, Campherphoron*** $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2C:]C_5H_5O$. Zur Konstitution vgl. HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1343; vgl. auch BREDT, ROSENBERG, *A.* **289**, 9. — *B.* Durch trockne Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIES-BODART, *A.* **72**, 293; FITTIG, *A.* **112**, 311), neben Camphersäureanhydrid und anderen Produkten (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 320). Zur Erzielung einer guten Ausbeute trocknet man das camphersaure Calcium scharf bei 120° (W., C., *A.* **331**, 320). Zur Reinigung kann man die Sulfonsäure aus Campherphoron und SO_2 [14-tägiges Stehenlassen mit bei 0° gesättigter wäßr. Lösung] herstellen und daraus durch Alkali das Campherphoron regenerieren (W., C., *A.* **331**, 331). — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Kp: 199—201° (W., C.); Kp_{15}: 85—90° (KERP, *A.* **290**, 143). D^{12}: 0,939 (F.); D^{20}: 0,93; n_D^{20}: 1,4807 (W., C.). Ein aus der Sulfonsäure regeneriertes Präparat zeigte Kp: 200—202°; D^{20}: 0,933; n_D^{20}: 1,4824 (W., C.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen α-Methyl-glutarsäure, Essigsäure und Ameisensäure (KOENIGS, EPPENS, *B.* **25**, 266; vgl. auch KACHLER, *A.* **164**, 83; **166**, 320). Campherphoron wird durch Natrium und Alkohol zu Dihydrocamphorylalkohol $C_9H_{18}O$ (Bd. VI, S. 23) reduziert (SEMMLER, *B.* **35**, 1022; S., SCHOELLER, *B.* **37**, 236). Bei der Reduktion mit Natrium und Äther entsteht Camphorol $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 51) und Campherphoronpinakon $C_{18}H_{30}O_2$ (Bd. VI, S. 952) (KERP, *A.* **290**, 143). Campherphoron wird durch Ätzkali in 1 Methyl-cyclopentanon-(2) und Aceton gespalten (W., C., *A.* **331**, 322). Bei der Destillation mit P_2O_5 entsteht Pseudocumol (KERP, *A.* **290**, 148; vgl. auch GER., LIES-BO., *A.* **72**, 294), vielleicht auch Cumol (vgl. FITTIG, *A.* **112**, 315). Bei der Einw. von Brom auf Campherphoron entsteht Bromcampherphorondibromid (KOE., E., *B.* **25**, 263; BOUVEAULT, *C. r.* **130**, 417). Campherphoron vereinigt sich mit schwefliger Säure bei längerem Stehen in wäßr. Lösung zu einer Sulfonsäure, aus der Alkali nach KERP, MÜLLER (*A.* **299**, 231) das isomere β-Campherphoron (S. 69), nach WALLACH, COLLMANN (*A.* **331**, 332) aber unverändertes Campherphoron abscheidet. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge $NaHCO_3$ in alkoh.-äther. Lösung Hydroxylamino-dihydrocampherphoron $(CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot HC\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2$ >CH·CH_3 (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1343), mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Kali in wäßr.-alkoh. Lösung Campherphoronoxim (W., C.; vgl. W., *A.* **289**, 347). Reagiert in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat unter Bildung des Acetats des Semicarbazino-dihydrocampherphoron-semicarbazons $C_{11}H_{22}O_2N_6$ (Syst. No. 2079) (W., C., *A.* **331**, 326).

Oxim, 1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanoxim-(2), Campherphoronoxim $C_9H_{15}ON$ = $(CH_3)[(CH_3)_2C:]C_5H_5$:N·OH[1]). *B.* Aus Campherphoron, salzsaurem Hydroxylamin und Kali in wäßr.-alkoh. Lösung (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 333; vgl. W., *A.* **289**, 347). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2C:]C_5H_5$:N·NH·CO·NH_2. *B.* Man versetzt 1 g Campherphoron in essigsaurer Lösung mit einer konz. Lösung von 1 g salzsaurem Semi-

[1]) Nach den bei der Oximierung des analog konstituierten Pulegons gemachten Erfahrungen bedarf es der Bestätigung, ob obige Verbindung als normales Campherphoronoxim zu betrachten ist (vgl. WALLACH, *A.* **365**, 240) (Redaktion dieses Handbuches).

carbazid und 1 g Natriumacetat; es bildet sich das Acetat des Semicarbazino-dihydrocampherphoron-semicarbazons $C_{11}H_{22}O_2N_6$ (Syst. No. 2079), aus welchem beim Erwärmen mit Soda das Semicarbazon gewonnen wird (WALLACH, COLLMANN, *A.* **331**, 326). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197°.

22. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentanon-(4)*** $C_9H_{14}O$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C\!:\!C\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 400. — *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3), Aceton und Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 1601). — Kp: ca. 200°; D°: 0,931 (W., COLLMANN, *A.* **331**, 330).

Oxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)[(CH_3)_2C\!:]C_5H_5\!:\!N\cdot OH$. F: 85—87° (W., *B.* **29**, 1601).

23. ***β-Campherphoron*** $C_9H_{14}O$, vielleicht $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C\cdot CO \\ HC\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}(CH_3)(CH_2\!:)C\cdot HC—CO \\ H_2C—CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ (vgl. auch Pulegenon, S. 67). Konnte von WALLACH, COLLMANN (*A.* **331**, 332) nicht erhalten werden und ist nach ihnen vielleicht identisch mit Campherphoron, während KERP (Priv.-Mitt.) an der Existenz des β-Campherphorons festhält. — *B.* Aus Dihydrocampherphoronsulfonsäure (Syst. No. 1572), die beim Schütteln von Campherphoron mit wäßr. schwefliger Säure entsteht, durch Einw. von Alkali (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 233). — Farblose Flüssigkeit von Campherphorongeruch. Kp_{14}: 79—80°. — Gibt mit Benzaldehyd ein flüssiges Kondensationsprodukt vom Kp_{14}: 200—205°.

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}\!:\!N\cdot OH$. *B.* Aus β-Campherphoron, salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 234). — Krystalle (aus Petroläther oder Alkohol). F: 82—82,5°.

24. ***1.4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-(1), Methyl-[2.4-dimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_9H_{14}O$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CO\cdot CH_3) \\ CH_3\cdot HC——CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Man destilliert β-Methyl-α.α'-diacetyl-adipinsäure-ester bei 100 mm und kocht den bei 200—220° bei 175 mm siedenden Anteil mit alkoh. Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 77). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 198—200°.

Oxim $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C_5H_5\cdot C(CH_3)\!:\!N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{100}: 175° (P., S., *Soc.* **61**, 79).

25. ***1.1.2-Trimethyl-3-methylal-cyclopenten-(2), Isolauronolaldehyd*** $C_9H_{14}O$ = $\begin{matrix}OHC\cdot C{=}C(CH_3) \\ H_2C——CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von isolauronolsaurem Calcium mit Calciumformiat (BLANC, *C. r.* **124**, 469; *A. ch.* [7] **18**, 212). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 170°. D^{15}: 0,8930. Schwer löslich in Wasser. — Gibt eine Disulfitverbindung. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 257—258°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH\!:\!N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 212°; unlöslich in Wasser und Äther, löslich in siedendem Alkohol (B., *A. ch.* [7] **18**, 213).

26. ***Dicyclobutyl-keton*** $C_9H_{14}O = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$. *B.* Beim Glühen des Calciumsalzes der Cyclobutancarbonsäure mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **51**, 236; *B.* **19**, 3113). — Nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp: 204—205°. — Gibt mit $NaHSO_3$ eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Reagiert mit Brom unter Entwicklung von HBr.

Oxim $C_9H_{15}ON = (C_4H_7)_2C\!:\!N\cdot OH$. Sirup (C., P.).

27. ***1-Methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(4), Sabinenketon, Sabinaketon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem Sabinen (Bd. V, S. 143) oder rechtsdrehender Sabinensäure (Syst. No. 1054) mit PbO_2 (SEMMLER, *B.* **33**, 1465). — *Darst.* Man oxydiert sabinensaures Natrium mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Dampf; Ausbeute bis zu 43% des angewandten Salzes (WALLACH, *A.* **359**, 266). — Nopinon-

$\begin{matrix}H_2C—CH_2—C\cdot CH(CH_3)_2 \\ OC—CH——CH_2\end{matrix}$

ähnlich riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmelzpunkt $+17^0$ erstarrt (W.). Kp: 213^0 (S.), $218-219^0$ (W.). D: 0,945 (S.); D^{19}: 0,956; D^{20}: 0,9555 (W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (W.). n_D: 1,4629 (S.); n_D^{19}: 1,4704; n_D^{20}: 1,4700 (W.). α_D (l = 100 mm): $-24^0 41'$ (W.), ca. -18^0 (S.). — Wird von alkal. Bromlösung zu α-Tanacetogendicarbonsäure (Syst. No. 964) oxydiert (S., *B.* **35**, 2046). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Sabinenalkohol $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 1285) (SEMMLER, *B.* **35**, 2049; Die ätherischen Öle, Bd. II [Leipzig 1906], S. 291). Beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure entsteht primär 1-Methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(4), das sich jedoch unter dem Einfluß der Schwefelsäure größtenteils in 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) umlagert (W.). Sabinaketon liefert mit HCl in äther.-methylalkoholischer Lösung 1-Chlor-1-methoäthyl-cyclohexanon-(4), in Eisessig die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}CH_2}{CH_2\cdot CCl[CH(CH_3)_2]}>CH_2$ (W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: $135-137^0$ (S., *B.* **35**, 2047), $141-142^0$ (W., *A.* **359**, 270). Sehr leicht löslich in Alkohol (W.). Liefert beim Kochen mit Oxalsäure im wesentlichen unverändertes Sabinaketon (W.).

28. ***2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4)*** $C_9H_{14}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-CH\cdot CH_3 \\ \quad\ \ CH_2\ \ CH_2 \\ H_2C-CH-CO \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 869. — *B.* Aus dem entsprechenden Alkohol $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 51) durch Einw. von CrO_3 in Eisessig (S., B., *B.* **40**, 4847). — Kp_9: $91-94^0$. D^{20}: 1,002. n_D^{20}: 1,48950. — Durch Einw. von Natrium und Isoamylformiat auf die äther. Lösung entsteht die Oxymethylenverbindung $C_9H_{12}O:CH\cdot OH$ (Syst. No. 668).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N\cdot OH$. Kp_{10}: $132-135^0$; D^{20}: 1,051; n_D^{20}: 1,52058 (S., B., *B.* **40**, 4847).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 214^0 (S., B., *B.* **40**, 4847).

29. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Nopinon*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}CO-CH \\ \quad\ \ H_2C \\ H_2C\text{——}CH-C(CH_3)_2 \end{array}$$

Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Behandlung von linksdrehender Nopinsäure (Syst. No. 1054) mit PbO_2 (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1927), daher auch bei der Oxydation von β-Pinen enthaltendem Terpentinöl mit $KMnO_4$ (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **313**, 363). — *Darst.* Durch Oxydation von nopinsaurem Natrium mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 231). — Im Kältegemisch erstarrendes, etwas oberhalb 0^0 schmelzendes Öl (W., B.). Kp: 209^0; D^{20}: 0,981; n_D^{20}: 1,4787; $[\alpha]_D^{15}$: $+18,48^0$ (unverdünnt); $[\alpha]_D^{18}$: $+37,27^0$ (in Alkohol; p = 12,36); $[\alpha]_D^{14}$: $+11,02^0$ (in Äther; p = 7,15); $[\alpha]_D^{17}$: $+10,95^0$ (in Benzol; p = 12,36) (W., B.). — Bei der Oxydation von Nopinon mit eiskalter rauchender Salpetersäure erhält man Homoterpenylsäure $\begin{array}{l} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH-C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2\text{——}CO \end{array}>O$ (Syst. No. 2619) und wenig Oxalsäure (B., V.). Die Reduktion des Nopinons mit Natrium in feuchtem Äther liefert α- und β-Nopinol (Bd. VI, S. 52) sowie Nopinonpinakon (Bd. VI, S. 952) (W., B.). Nopinon unterliegt in alkoh. Lösung beim Einleiten von HCl der Selbstkondensation, unter Bildung einer schwer löslichen Verbindung $(CH_3)_2CCl\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}CH_2}{CH_2\cdot CH[CCl(CH_3)_2]}>CH_2$ (Nachweis des Nopinons) (W., B.). Ähnliche Verbindungen entstehen auch bei Einw. von HBr (W., B.). Liefert bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure neben reichlichen Mengen mit Wasserdampf nicht flüchtiger Produkte 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (W., B.). Die Kondensation von Nopinon mit Benzaldehyd zu Benzalnopinon (Syst. No. 649) gelingt unter dem Einfluß von Natriumäthylat (W., *A.* **313**, 365). Aus Nopinon und Methylmagnesiumjodid entsteht linksdrehendes Methylnopinol (Bd. VI, S. 69) (W., B., *A.* **356**, 239).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 188^0 (WALLACH, *A.* **313**, 364), $188,5^0$ (BAEYER, VILLIGER, *B.* **29**, 1928).

30. ***1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Santenon*** („π-Norcampher", „π-Apocampher") $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung als π-Apocampher vgl. KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)\text{——}CO \\ \qquad\ CH\cdot CH_3 \\ H_2C-CH\text{———}CH_2 \end{array}$$

a) ***Linksdrehendes Santenon*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 98; *C.* **1910** II, 1757). — Nach Campher und Cineol riechende Krystalle. F: $48-52^0$; durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf $58-61^0$. Kp: $193-195^0$. $[\alpha]_D$: $-4^0 40'$ (in 18,9%iger alkoh. Lösung).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem Santenon mit überschüssigem Hydroxylamin (SCH. & Co.). — Flüssig. Kp_6: 110—113°. — Regeneriert beim Erwärmen mit Säuren das Keton nicht.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 222—224° (SCH. & Co.).

b) ***Inaktives Santenon*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Aus inakt. Santenol $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 52) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (ASCHAN, *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, Nr. **8**, S. 16; SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4467). Aus Santen (Bd. V, S. 122) durch Oxydation mit Natriumchromat und Schwefelsäure (A., *Öfv. af Finska Vet.-Soc. Förh.* **53** [1910—1911] A, Nr. 8, S. 17). — Nach Campher und Cineol riechende (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, **100**; *C.* **1910** II, 1757), schneeähnliche Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 30° (S., B.), 42—47° (SCH. & Co.), 50—52° (A.). Kp: 193—194° (SCH. & Co.); Kp_{770}: 196,5—197° (A.). — Bei der Oxydation mit ätzalkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbade entsteht 1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Santensäure) (ASCHAN, *Öfv. of Finska Vet.-Soc. Förh.* **53** [1910—1911] A, Nr. 8, S. 18). Reduktion mit Natrium + Alkohol liefert „π-Norisoborneol" $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 53) (S., B., *B.* **40**, **4468**). Durch Einw. von Isoamylformiat und Natrium auf Santenon in Äther entsteht Oxymethylensantenon $C_{10}H_{14}O_2$ (S., B., *B.* **40**, 4468). Durch Benzaldehyd und Natrium in Alkohol wird Benzalsantenon $C_{16}H_{18}O$ erzeugt (S., B., *B.* **41**, 126).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N \cdot OH$. Kp_9: 116—120°; D^{20}: 1,012; n_D^{20}: 1,49856 (S., B., *B.* **41**, 127). — Geht bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in „π-Norbornylamin" $C_9H_{17}N$ (Syst. No. 1595) über. Durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure erhält man π-Norcampholensäurenitril $C_9H_{13}N$ (Syst. No. 894).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Dicke, zentrisch gruppierte Prismen (aus Alkohol). F: 224° (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 100), 228—229° (ASCHAN, *Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar* **53** [1910—1911] A, Nr. 8, S. 17). Schwer löslich in heißem Alkohol (A.).

31. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), Camphenilon*** $C_9H_{14}O$, siehe nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: WAGNER, Ж. **31**, 684; BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 164; BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **146**, 233; BREDT, *A.* **366**, 57. — *B.* Camphenilon entsteht neben anderen Produkten aus inaktivem bezw. schwach drehendem Camphen durch Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,3) auf dem Wasserbad und Destillation des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf (JAGELKI, *B.* **32**, 1498), oder durch Schütteln einer konz. Lösung in Benzol mit wäßr. Permanganatlösung (WAGNER, MOYCHO, ZIENKOWSKI, *B.* **37**, 1033; MOY., Z., *A.* **340**, 22). Aus Camphenozonid (Bd. V, S. 160) durch Zersetzung mit Wasserdampf (SEMMLER, *B.* **42**, 248). Aus „Camphenilnitrit" (Bd. V, S. 161) durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. wäßr. oder alkoh. Kalilauge (JA., *B.* **32**, 1499). Aus dem Acetat der Enolform des Camphenilanaldehyds (Bd. VI, S. 100) durch Ozonisierung in Benzol bei Gegenwart von Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erwärmung (SE., *B.* **42**, 963). Aus inakt. Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) neben anderen Produkten durch Oxydation mit wäßr. Permanganatlösung (WAG., Ж. **28**, 76; *Bl.* [3] **16**, 1837) oder mit Chromsäuremischung (MILOBENDSKI, Ж. **31**, 679; *Bl.* [3] **24**, 436; Ж. **39**, 1401; *C.* **1908** I, 1180). Aus Camphenilsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1054) durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (WAG., Ж. **28**, 78) oder mit feuchtem Bleidioxyd im Wasserdampfstrom (MAJEWSKI, WAG., Ж. **29**, 125; *C.* **1897** I, 1056). — *Darst.* Man behandelt 100 g Camphen (in Portionen von je 10 g) bei 0° mit Stickstoffdioxyd, bis die nach Absorption von etwa 1 Mol.-Gew. NO_2 einsetzende heftige Reaktion aufgehört hat, kocht das gesamte Reaktionsprodukt 4—5 Stdn. mit 250 g 30%iger Kalilauge und destilliert mit Dampf (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 887; *Bl.* [3] **23**, 173).

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |   CH2  |
 |    |   |
H2C—CH—CO
```

Camphenilon zeigt starken Camphergeruch. F: 36—38° (MAJ., WAG.), 37° (BLAISE, BLANC), 38° (JAG., *B.* **32**, 1499; BREDT, JAG., *A.* **310**, 133 Anm.). Kp: 192,5—194° (MOY., Z., *A.* **340**, 37), 191—192° (BREDT, JAG.); Kp_{738}: 195° (MAJ., WAG.); Kp_{14}: 75° (JAG.); Kp_{10}: 71° (JAG.; BREDT, JAG.), 73—75° (SEMMLER, *B.* **42**, 248). Flüchtig mit Wasserdampf (MAJ., WAG.). D^{38}: 0,9705; n_D (unterkühlt): 1,469 (SE., *B.* **42**, 248).

Camphenilon ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel; es wird von kalter alkal. Permanganatlösung so gut wie gar nicht angegriffen (MAJ., WAG.) und bleibt beim Behandeln mit $KMnO_4$ in Aceton, mit CrO_3 in wäßr. oder eisessigsaurer Lösung oder mit HNO_3 im geschlossenen Rohr zum größeren Teil unverändert (MOY., Z.). Bei längerem Erhitzen mit verd. Salpetersäure [1 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) + 1 Vol. H_2O] erhält man neben geringen Mengen Oxalsäure und einer anderen nichtflüchtigen Säure vom Schmelzpunkt ca. 114° ein mit Wasserdampf flüchtiges, gelbes Produkt (Ketosäure ?) (MAJ., WAG.). Durch wiederholte Reduktion von Camphenilon mit Natrium in Äther wurde von JAGELKI (*B.* **32**, 1503) neben Camphenilol (Bd. VI, S. 53) ein Camphenilonpinakon $C_{18}H_{30}O_2$ vom Schmelz-

punkt 134° (Bd. VI, S. 952) erhalten, während MOYCHO, ZIENKOWSKI (*A.* **340**, 54) durch Behandeln einer äther. Camphenilonlösung mit Amylformiat und Natrium als Hauptprodukt ein Camphenilonpinakon vom Schmelzpunkt ca. 173° (Bd. VI, S. 953) erhielten. Erwärmen mit Natriumamid in Benzol führt zu Dihydrocamphoceensäureamid (Syst. No. 893) (SEMMLER, *B.* **39**, 2580). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und Zersetzung des entstandenen Additionsproduktes mit Wasser entsteht Methylcamphenilol (Bd. VI, S. 91) (WAG., MOY., Z., *B.* **37**, 1036; MOY., Z., *A.* **340**, 58). Mit Benzaldehyd läßt sich Camphenilon weder durch Natriummethylat noch durch Chlorwasserstoff kondensieren (MOY., Z., *A.* **340**, 54).

Camphenilon wirkt physiologisch wie Campher (GEPPERT, *B.* **32**, 1499).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}$:N·OH. *B.* Aus Camphenilon und Hydroxylamin in stark alkal. Lösung auf dem Wasserbade (18—20 Stdn.) (WAGNER, Ж. **28**, 76; *Bl.* [3] **16**, 1837; KOMPPA, *A.* **366**, 75). — Krystalle (aus Äther). F: 104,5—106° (WAG.), 105—106° (MAJEWSKI, WAG., Ж. **29**, 126; *C.* **1897** I, 1056; JAGELKI, *B.* **32**, 1504), 105,5° (K.), 109—110° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 888; *Bl.* [3] **23**, 174). Kp_{14}: 128—129° (SEMMLER, *B.* **42**, 248). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (BLAISE, BLANC). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (JAG.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter teilweiser Rückbildung von Camphenilon (BLAISE, BLANC) Camphoceensäurenitril (Syst. No. 894) (JAG.). Durch Einw. von Acetylchlorid entstehen Camphoceensäurenitril (Hauptprodukt) und Camphenilonisoxim (Syst. No. 3180) (JAG.; BLAISE, BLANC). — $C_9H_{15}ON + HCl$. *B.* Aus dem Oxim und trocknem Chlorwasserstoff in Äther (JAG.). Weißes Pulver. — $C_9H_{15}ON + HBr$. Gelbliche Krystalle (JAG.). — $2C_9H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (JAG.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}$:N·NH·CO·$NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen einer Mischung konz. Lösungen von Camphenilon in Eisessig und von Semicarbazidhydrochlorid in Natriumacetatlösung (JAGELKI, *B.* **32**, 1503). — Krystalle (aus Essigester). F: 220—222° (Zers.) (J.), 224° (BLAISE, BLANC, *C. r.* **129**, 887; *Bl.* [3] **23**, 173), 242° (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **140**, 94). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln (BOU., BLANC).

32. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Dd- und Ll-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Apocampher: KOMPPA, *B.* **42**, 898 Anm. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **315**, 293; WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 185.

```
H2C—CH———CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———CH2
```

a) ***Rechtsdrehende Form, Dd-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Aus Dl-Oxyfenchensäure (Syst. No. 1054) mit Natriumhypochlorit, Chromsäure, Übermangansäure oder Bleidioxyd und Schwefelsäure (WALL., *A.* **300**, 315). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 10 g Dl-oxyfenchensaurem Kalium in 50 g heißem Wasser eine Lösung von 8 g $KMnO_4$ in ca. 200 ccm Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an und destilliert mit Dampf (WALL., *A.* **300**, 315). — Weiße, von Campher äußerlich und im Geruch nicht zu unterscheidende Krystallmasse. F: 109—110°; Kp: 202°; sehr leicht flüchtig mit Dampf (WALL., *A.* **300**, 315). Merklich löslich in Wasser (WALL., *A.* **302**, 384). $[\alpha]_D$: +14,64° (in 10%iger äther. Lösung) (WALL., *A.* **302**, 383). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure Apocamphersäure (WALL., *A.* **300**, 317; WALL., NEUMANN, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 291). Mit Natrium und feuchtem Äther entsteht Fenchocamphorol (Bd. VI, S. 53) (WALL., *A.* **300**, 316) und als Nebenprodukt das Fenchocamphoronpinakon (Bd. VI, S. 953) (WALL., NEUMANN, *A.* **315**, 288).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}$:N·OH. *B.* Durch Erwärmen von Dd-Fenchocamphoron mit methylalkoholischer Hydroxylaminlösung (WALLACH, *A.* **300**, 316). — F: 69—71°; flüchtig mit Wasserdampf; ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Petroläther (WALL., *A.* **300**, 316). $[\alpha]_D^{18}$: −50,30° (in Äther, p = 6,381) (WALL., *A.* **302**, 383). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol ein Amin $C_9H_{17}N$ (Syst. No. 1595) (WALL., NEUMANN, *A.* **315**, 290). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht das Nitril einer Säure $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 894) (WALL., *A.* **300**, 316; **315**, 289).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}$:N·NH·CO·$NH_2$. *B.* Aus Dd-Fenchocamphoron in Eisessig mit essigsaurem Semicarbazid (WALLACH, *A.* **302**, 383). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210—212° (Zers.). $[\alpha]_D^{22}$: −131,3° (in Eisessig, p = 5,101). Kaum löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol, leicht in Eisessig.

b) ***Linksdrehende Form, Ll-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C_7H_8O$. *B.* Aus Ld-Oxyfenchensäure mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (WALL., *A.* **357**, 56).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}$:N·NH·CO·$NH_2$. F: 206—207° (WALL., *A.* **357**, 56).

33. ***Dl-Fenchocamphoron*** $C_9H_{14}O$. *B.* Durch Oxydation von Dd-Oxyfenchensäure (Syst. No. 1054) mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **302**, 384). — F: 62° bis 63°; Kp: 201—202°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D$: −16,69° (in Äther) (W.). — Gibt bei der Oxydation mit HNO_3 neben einer in Nadeln vom

Schmelzpunkt 107—108° krystallisierenden Verbindung eine, wahrscheinlich mit α.α-Dimethylbernsteinsäure identische, bei 137—138° schmelzende Säure $C_6H_{10}O_4$ (WALL., NEUMANN, *A.* **315**, 294).

Oxim $C_9H_{15}ON = C_9H_{14}:N\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Dl-Fenchocamphoron mit methylalkoholischem Hydroxylamin (WALLACH, *A.* **302**, 384). — F: 54—56°. Leicht löslich. $[\alpha]_D^{18}$: +49,03° (in Äther, p = 6,588). — Gibt beim Erwärmen mit Mineralsäuren ein Nitril.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dl-Fenchocamphoron in Eisessig mit essigsaurem Semicarbazid (WALLACH, *A.* **302**, 384). — Prismen (aus Alkohol). F: 204—206°. $[\alpha]_D^{22}$: +58,11° (in Eisessig, p = 5,646).

34. ***Keton** $C_9H_{14}O$ **von unbekannter Konstitution.*** Zur Zusammensetzung vgl. HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 289. — *B.* Durch Zersetzung der Pinenverbindung $C_{10}H_{16}$ $+2CrO_2Cl_2$ (Bd. V, S. 152) mit Wasser, neben anderen Produkten (HENDERSON, GRAY, SMITH, *Soc.* **83**, 1304). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{757}: 209—210° (HEN., HEI.); D^{20}: 0,9678; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; n_D: 1,477 (HEN., G., SM.). — Entfärbt $KMnO_4$ (HEN., G., SM.). Bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium entsteht der Alkohol $C_9H_{16}O$ (Bd. VI, S. 54) (HEN., HEI.). Das Keton addiert 1 Mol.-Gew. Brom (HEN., G., SM.). Liefert ein öliges Oxim (HEN., G., SM.). Beim Erhitzen des Ketons mit Ammoniumformiat entsteht das Formylderivat eines Amins $C_9H_{15}\cdot NH_2$ (HEN., HEI.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3 = C_9H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 226—228° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methylalkohol (HENDERSON, GRAY, SMITH, *Soc.* **83**, 1304).

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohepten-(5 oder 6)-on-(3), Dihydroeucarvon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ HC:CH\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH:CH \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 102. — *B.* Aus Dihydroeucarveol (Bd. VI, S. 54) und Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* **27**, 1922). — Nach Campher und Pfefferminz riechende Flüssigkeit. Kp: 202—203°; Kp_{16}: 86—87° (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2563); Kp_{14}: 86—88° (BA.); Kp_{29}: 96,5° (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). D_4^{20}: 0,9222 (BR.); D^{20}: 0,927 (KL., KR.). $n_\alpha^{18,9}$: 1,46455; $n_D^{18,9}$: 1,46739; $n_\gamma^{18,9}$: 1,47965 (BR.); n_D: 1,46978 (KL., KR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck (flüssig): 1427,8 Cal. (STOHMANN; vgl. BRÜHL, *B.* **32**, 1228). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ asymm. Dimethylbernsteinsäure (BAEYER, *B.* **31**, 2071), mit Chromsäure β.β-Dimethyl-glutarsäure (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 102). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht 3-Chlor-1.1.4-trimethyl-cycloheptadien $C_{10}H_{15}Cl$ (Bd. V, S. 124) (KL., KR.).

Bisnitrosodihydroeucarvon $C_{20}H_{30}O_4N_2 = [C_{10}H_{15}O]_2N_2O_2$. *B.* Aus Dihydroeucarvon durch Natriumnitrit (BAEYER, *B.* **27**, 1923) oder Amylnitrit (B., *B.* **28**, 646) und HCl. — Prismen. Zersetzt sich bei 121—124° (B., *B.* **28**, 646).

2. ***1-Methyl-3-[propylon-(3¹)]-cyclohexen-(2 oder 3), Äthyl-[3-methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl-(1)]-keton*** $C_{10}H_{16}O = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot C_2H_5$ oder $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \text{——} CH \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Das Oxim entsteht bei der Einw. von Natriumacetat auf das in Eisessig gelöste Nitrosochlorid des linksdrehenden 1-Methyl-3-propyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 83); man zerlegt das Oxim durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 63). — Kp: 220—222°. D^{20}: 0,9345. n_D^{20}: 1,4807.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 193—194° (W., R.).

3. ***1-Methyl-4-[propylon-(4¹)]-cyclohexen-(3), Äthyl-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Oxim (s. u.) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 66). — Kp: 230—231°; D^{20}: 0,952. n_D^{20}: 1,4947.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-propyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 83) durch Erwärmen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung (W., R.). — F: 105—106°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 183—184° (W., R.).

4. ***1-Methyl-4-[propen-(4²)-yl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) und Allyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 128). — Kp_{18}: 98° bis 99°. D_4^{15}: 0,9233. $[\alpha]_D$: +18° 2′.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[CH_2:CH\cdot CH_2]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 146° bis 148° (H.).

5. ***1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\substack{CH_2 — CO\\CH_2\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH(CH_3)_2$ [1]) oder ***1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = OC<\substack{CH_2 — CH_2\\CH:C(CH_3)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, RAHM, *B.* **38**, 970; MERLING, *B.* **38**, 982; WALLACH, *A.* **362**, 274; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 149. — *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-3 oder 1-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) [2]) (CALLENBACH, *B.* **30**, 644). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp: 217—219° (C.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther) (CALLENBACH, *B.* **30**, 645). Monoklin (WALKER, *B.* **30**, 645).

6. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(2) (?), m-Menthen-(6)-on-(2) (?)*** $C_{10}H_{16}O = HC<\substack{CH_2 — CH_2\\C(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Man setzt das Nitrosochlorid des m-Menthens-(1) (?) (vgl. Bd. V, S. 84) mit Natriummethylat um und zerlegt das entstandene Oxim mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 78). — Kp: 208—209°. D^{21}: 0,9202. n_D^{21}: 1,4749. — Wird in alkoh. Lösung durch Natrium zu m-Menthanol-(2) (?) (Bd. VI, S. 25) reduziert.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 150—151° (W., CH.).

7. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5), m-Menthen-(6)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = HC<\substack{CO — CH_2\\C(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Isobutyliden-bis-acetessigester mit 8 Vol. 20%iger Schwefelsäure oder besser mit 10 Tln. 20%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 329). Man kocht Isobutyliden-bis-[aceton-α.α′-dicarbonsäure]-tetraäthylester (Bd. III, S. 868) mit alkoh. Natriumäthylatlösung und erhitzt das Reaktionsprodukt mit 10%iger wäßr. Kalilauge (KN., *A.* **288**, 357). — Mentholartig riechendes Öl. Kp: 244°; Kp_{45}: 150°; Kp_{30}: 141°; Kp_{18}: 128°; Kp_{15}: 124° (KN., *A.* **288**, 330). Mischbar mit organischen Lösungsmitteln (KN., *A.* **288**, 330). Vermag ähnlich wie Campher Schießbaumwolle zu lösen und bildet damit eine gallertartige Masse (KN., *A.* **288**, 330). — m-Menthen-(6)-on-(5) vereinigt sich in Eisessig mit Brom zu einem Dibromid, das beim Erwärmen in 5-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 526) übergeht (KN., *B.* **27**, 2347). Beim Eintragen von PCl_5 in eine Lösung des Ketons in Chloroform entsteht 5-Chlor-m-menthadien-(4.6) (GUNDLICH, KN., *B.* **29**, 169). Bei der Behandlung von m-Menthen-(6)-on-(5) mit einer methylalkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (hergestellt aus 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol und 2 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol) erhielten HARRIES, MATFUS (*B.* **32**, 1342) das Oxim des 1-Hydroxylamino-m-menthanons-(5) (Syst. No. 1938); bei der Behandlung von m-Menthen-(6)-on-(5) in wäßr.-alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von konz. Kalilauge (unter Kühlung) bis zur schwach alkal. Reaktion erhielt KNOEVENAGEL (*A.* **297**, 146) das Oxim des m-Menthen-(6)-ons-(5). — Das Semicarbazon schmilzt bei 166—167° (KN., *A.* **297**, 173).

Oxim, m-Menthen-(6)-oxim-(5) $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Menthen-(6)-on-(5), 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge in geringem Überschuß in wäßr.-alkoh. Lösung bei mehrtägigem Stehen; zur Reinigung verwandelt man in das Natriumsalz und zerlegt dieses mit CO_2 (KNOEVENAGEL, *A.* **297**, 146). — F: 117—118°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich schwer in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

8. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(3), p-Menthen-(1)-on-(3)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH — CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben Cymol bei der Destillation des

[1]) Diese Formel ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIECKMANN (*B.* **45**, 2700) bewiesen worden.

[2]) Vgl. Anm. 1.

p-Menthantriols-(1.3.4) mit Salzsäure (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 271). — Kp: 235° bis 237°. D^{19}: 0,9375. n_D^{19}: 1,4875. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung neben reichlichen Mengen eines Pinakons inakt. p-Menthanol-(3) (Bd. VI, S. 43 unter i). — Riecht stark nach Menthon.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6$:N·NH·CO·NH_2. F: 224—226°; sehr wenig löslich (W., M.).

9. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthen-(1)-on-(6), Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O$ = $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehendes p-Menthen-(1)-on-(6), d-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O$ = $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 350 g [d-Carvon]-hydrobromid in 1200 ccm Methylalkohol 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung, gießt nach etwa 18-stdg. Durchschütteln in 2%ige Salzsäure, äthert aus und destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf; zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen Carvons behandelt man mit Eisessig-HBr, gießt nach ½-stdg. Stehen auf Eis, schüttelt die äther. Lösung mit $NaHCO_3$-Lösung, destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf und befreit das Destillat durch Waschen mit verd. Natronlauge von Carvacrol (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1930). Aus 6-Nitro-d-α-phellandren (Bd. V, S. 130) durch Einw. von Zink und Eisessig, neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 30, 35, 38). Aus dem Nitril der p-Menthanon-(6)-carbonsäure-(2) (gewonnen aus Carvon) beim Kochen mit Kalilauge und frisch gefälltem Ferrohydroxyd (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1830). — Stark lichtbrechendes Öl von carvonähnlichem, aber schwächerem und süßlicherem Geruch. Kp: 227—228°; Kp_9: 96—97° (H., ST.). D^{10}: 0,9411; D^{19}: 0,9351 (H., ST.). α_D^{25}: +49,5° (l = 100 mm) (H., ST.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Brenztraubensäure neben einer anderen Säure (H., ST.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub + alkoh. Natronlauge akt. Carvomenthon, mit Aluminiumamalgam 3.3′-Dioxo-2.2′-dimethyl-5.5′-diisopropyl-dicyclohexyl (H., ST.). Wird von HBr in Eisessig nur sehr langsam verändert; bei 24-stdg. Stehen entsteht ein bromhaltiges Öl, welches bei der HBr-Abspaltung mit basischem Bleinitrat p-Menthen-(1)-on-(6) regeneriert (H., ST.). Liefert mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von K_2CO_3 oder $NaHCO_3$ das Oxim (s. u.), mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin das Oxim des 6-Hydroxylamino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(2) (Syst. No. 1938) (H., ST.). Läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 und Destillation des Reaktionsproduktes in 6-Chlor-d-α-phellandren (Bd. V, S. 130) überführen (HARRIES, JOHNSON, *B.* **38**, 1832). Liefert beim Erwärmen mit einer verd. alkoh. Lösung von KCN p-Menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1830).

$2C_{10}H_{16}O + H_2S$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung des p-Menthen-(1)-ons-(6) in alkoh. Ammoniak mit H_2S (H., ST., *B.* **34**, 1930). — Nadeln (aus absol. Alkohol oder Essigsäure). F: 222—225°. — Zersetzt sich leicht bei häufigem Umkrystallisieren sowie beim Erwärmen mit Alkalien. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid.

Oxim, rechtsdrehendes p-Menthen-(1)-oxim-(6) $C_{10}H_{17}ON$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6$: N·OH. *B.* Bei 1-tägigem Stehen molekularer Mengen von Menthenon, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat in 60%igem Alkohol in der Kälte (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1931). Bei 4-stdg. Kochen molekularer Mengen von Menthenon, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in 60%iger alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (H., ST.). — Prismen. F: 75° (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 38), 75—77° (H., ST.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (H., ST.). $[\alpha]_D^{17}$: +19,20° (in Methylalkohol; p = 3,2551) (W., B.). — Wird von verd. Säuren nur schwer gespalten (H., ST.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6$:N·NH·CO·NH_2. F: 173° (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 36), 173—174° (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1930). Zeigt Dimorphismus: Aus warmem Methylalkohol krystallisieren Nadeln oder kleine Warzen, die in Berührung mit dem Lösungsmittel nach einiger Zeit in große, durchsichtige, rhombisch-hemiedrische Prismen übergehen (W., B.). Unlöslich in Äther (H., ST.). $[\alpha]_D^{21}$: +114,69° (in Methylalkohol; p = 3,810) (W., B.).

Akt. **8-Chlor-p-menthen-(1)-on-(6), Hydrochlor-d-carvon, [d-Carvon]-hydrochlorid** $C_{10}H_{15}OCl$ = $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Beim Leiten von HCl in d-Carvon (VARRENTRAPP in: LIEBIG, POGGENDORFF, WÖHLER, Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV [Braunschweig 1849], S. 688). — *Darst.* Eine Lösung von d-Carvon in etwa 2 Vol. Eisessig wird unter starker Kühlung mit HCl gesättigt und das Reaktionsprodukt nach einigem Stehen mit Wasser gefällt (WALLACH, *A.* **305**, 235). — Nicht destillierbares Öl (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 488). — Beim Erhitzen von Carvonhydrochlorid, namentlich in

Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Zinkchlorid, Zink, Zinn, Schwefelsäure oder Phosphorsäure entsteht Carvacrol (REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 32; D. R. P. 64426; *Frdl.* 3, 885). Dieselbe Reaktion erfolgt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (REY.). Carvonhydrochlorid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge α-, β- und γ-Dieucarvelon $C_{20}H_{30}O_2$ (Syst. No. 672) (W., *A.* **305**, 235; vgl. Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 364). Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in normaler Weise (G., K.).

Rechtsdrehendes 8-Chlor-p-menthen-(1)-oxim-(6), Hydrochlor-d-carvoxim, [d-Carvoxim]-hydrochlorid $C_{10}H_{16}ONCl = (CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Leiten von HCl in eine Lösung von d-Carvoxim in Methylalkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 1731; WALLACH, *A.* **270**, 178) oder Eisessig (BAEYER, *B.* **29**, 19). Aus α- oder β-l-Limonennitrosochlorid (Bd. V, S. 137) und alkoh. Salzsäure (W., *A.* **270**, 178; B.). Aus [d-Carvon]-hydrochlorid und Hydroxylamin in Alkohol (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 488). — Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 132,5° (G., Z.), 135° (W.), 135—136,5° (B.). Zersetzt sich bei 171° (B.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (G., Z.). $[\alpha]_D^{19,5}$: +13,01° (in Chloroform; p = 11,977) (MACHELEIDT, Diss. [Göttingen 1890], S. 19; W., *A.* **270**, 179). — Löst sich in kalter Natronlauge und wird durch CO_2 wieder ausgefällt (G., Z., *B.* **18**, 2221).

Akt. 8-Brom-p-menthen-(1)-on-(6), Hydrobrom-d-carvon, [d-Carvon]-hydrobromid $C_{10}H_{15}OBr = CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Leiten von HBr in d-Carvon (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 2071). — *Darst.* Man mischt 50 g d-Carvon in der Kälte mit 150 ccm konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure, gießt nach $^1/_4$-stdg. Stehen auf Eis und wäscht das ausgeschiedene Öl mit verd. Sodalösung (BAEYER, *B.* **27**, 811; WALLACH, *A.* **305**, 235). — Farb- und geruchlose Krystallmasse von campherähnlicher Konsistenz. F: 32° (B.). — Verliert schon bei 50° heftig HBr (G., K., *B.* **20**, 2072). Zerfällt bei der Destillation in HBr, Carvon und Carvacrol (G., K., *B.* **20**, 2075). Wird bei längerem Einleiten von Wasserdampf vollständig in Carvacrol (2 Tle.) und Carvon (1 Tl.) zersetzt (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1929). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge α-, β- und γ-Dieucarvelon $C_{20}H_{30}O_2$ (Syst. No. 672) (W.; vgl. Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 364). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Methylalkohol entstehen Carvon und rechtsdrehendes Carvotanaceton (H., ST.). Bei der Behandlung von Carvonhydrobromid mit methylalkoholischem (B.) oder äthylalkoholischem (W., LÖHR, *A.* **305**, 237) Kali entsteht Eucarvon (S. 151). Hydroxylamin erzeugt [d-Carvoxim]-hydrobromid, überschüssiges Hydroxylamin Isocarvoxim (G., K., *B.* **20**, 2073).

Akt. 8-Brom-p-menthen-(1)-oxim-(6), Hydrobrom-d-carvoxim, [d-Carvoxim]-hydrobromid $C_{10}H_{16}ONBr = (CH_3)[(CH_3)_2CBr]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Leiten von HBr in eine Lösung von d-Carvoxim in Methylalkohol (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 2072). Aus d-Carvoxim und Eisessig-Bromwasserstoff (BAEYER, *B.* **29**, 21; WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 276). Aus [d-Carvon]-hydrobromid und der berechneten Menge Hydroxylamin (G., K.). — Prismen (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (G., K.; W., NEUMANN, *B.* **28**, 1660), 133—134° (B., *B.* **29**, 21), 136° (B., *B.* **27**, 811). Unbeständig (G., K.). Löslich in Alkalien (G., K.). — Gibt mit alkoh. Kali oder überschüssigem Hydroxylamin Isocarvoxim (G., K.).

b) ***Linksdrehendes p-Menthen-(1)-on-(6), l-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-l-α-phellandren (Bd. V, S. 131) mit Zink und Eisessig, neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 35). — Kp: 227—229°. D: 0,9345. n_D^{20}: 1,4822. — Verbindung mit Schwefelwasserstoff. Nadeln. F: 220°.

Oxim, linksdrehendes p-Menthen-(1)-oxim-(6) $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot OH$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 75—76°; $[\alpha]_D^{17}$: —19,155° (in Methylalkohol; p = 2,531) (W., B., *A.* **336**, 37).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 173° (W., B., *A.* **336**, 36). Zeigt Dimorphismus: Aus warmem Methylalkohol krystallisieren Nadeln oder kleine Warzen, die in Berührung mit dem Lösungsmittel nach einiger Zeit in große, durchsichtige, rhombisch-hemiedrische Prismen übergehen. $[\alpha]_D^{21}$: —113,12° (in Methylalkohol; p = 3,757).

Linksdrehendes 8-Chlor-p-menthen-(1)-oxim-(6), Hydrochlor-l-carvoxim, [l-Carvoxim]-hydrochlorid $C_{10}H_{16}ONCl = (CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Analog der d-Verbindung. — F: 135° (WALLACH, *A.* **270**, 178). $[\alpha]_D^{22,5}$: —10,99° (in Chloroform; p = 11,889) (MACHELEIDT, Dissertation [Göttingen 1890], S. 19; W., *A.* **270**, 179).

Akt. 8-Brom-p-menthen-(1)-oxim-(6), Hydrobrom-l-carvoxim, [l-Carvoxim]-hydrobromid $C_{10}H_{16}ONBr = (CH_3)[(CH_3)_2CBr]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Aus α-d-Limonennitrosochlorid (Bd. V, S. 135) und Äther-Bromwasserstoff (BAEYER, *B.* **29**, 21). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 128—129° (Zers.).

c) ***Inakt. p-Menthen-(1)-on-(6), dl-Carvotanaceton*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Im Thujaöl (?) (WALLACH, *A.* **275**, 182; **279**, 384; **336**, 38). — *B.* Bei eintägigem Erhitzen von β-Thujon im Druckrohr auf 280° (SEMMLER, *B.* **27**, 895; WALLACH, *B.* **28**, 1959; vgl. HARRIES, *B.* **34**, 1927). — Nach Carvon riechendes Öl. Kp: 228° (S., *B.* **27**, 895); Kp_{764}: 228—228,5° (BRÜHL, *B.* **32**, 1225). D^{17}: 0,9373 (S., *B.* **27**, 895); D^{20}: 0,9382 (S., *B.* **33**, 2457); D_4^{20}: 0,9351 (BR.). n_D: 1,4835 (S., *B.* **27**, 895); n_α^{20}: 1,47730; n_D^{20}: 1,48056; n_γ^{20}: 1,49606 (BR.). — Permanganat oxydiert bei 0° zu Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure (S., *B.* **33**, 2456). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Tetrahydrocarveol (S., *B.* **27**, 896; W., *B.* **28**, 1960).

Oxim, inakt. p-Menthen-(1)-oxim-(6) $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Aus dem inakt. Keton und Hydroxylamin (SEMMLER, *B.* **27**, 895). Durch Krystallisation eines Gemisches der beiden aktiven Oxime aus Methylalkohol (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 38). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 92—93° (S.; W., B.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Krystallisation eines Gemisches der beiden aktiven Semicarbazone aus Methylalkohol (W., B., *A.* **336**, 38). — Krystalle. F: 177—178°.

Inakt. 8-Chlor-p-menthen-(1)-oxim-(6), dl-Hydrochlorcarvoxim, dl-Carvoximhydrochlorid $C_{10}H_{16}ONCl = (CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Aus dl-Carvoxim und alkoh. Salzsäure (BAEYER, *B.* **29**, 20). Durch Vermischen von d- und l-Carvoxim-hydrochlorid (WALLACH, *A.* **270**, 178; B.). Durch Einw. von Äther-Chlorwasserstoff auf das Nitrosochlorid des Dipentenmonohydrochlorids, auf α-Terpineolnitrosochlorid oder dl-Pinennitrosochlorid (B.). Aus Isocarvoxim (S. 152) und Chlorwasserstoff in CS_2 (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 277). — F: 124—126° (B.), 125,5° (W.).

Inakt. 8-Brom-p-menthen-(1)-oxim-(6), dl-Hydrobromcarvoxim, dl-Carvoximhydrobromid $C_{10}H_{16}ONBr = (CH_3)[(CH_3)_2CBr]C_6H_6{:}N\cdot OH$. *B.* Analog dem dl-Carvoximhydrochlorid (BAEYER, *B.* **29**, 21). — Dicke Tafeln (aus Methylalkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 127—128°.

10. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(6), p-Menthen-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH:CH}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$.

2.3.4-Tribrom-p-menthen-(2)-on-(6), „Thujontribromid" $C_{10}H_{13}OBr_3 = CH_3\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CBr:CBr}\!>\!CBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 5 ccm Brom in ein Gemisch aus 5 g α- oder β-Thujon und 30 ccm Ligroin (WALLACH, *A.* **275**, 179; **286**, 109). — Prismen (aus Essigester). F: 121—122° (Zers.) (W., *A.* **275**, 179). Kaum löslich in kaltem Alkohol (W., *A.* **275**, 179). — Liefert mit Natriummethylat 6-Brom-2-oxy-5-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol; analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat (W., *A.* **286**, 110).

11. ***4-Methoäthyl-1-methylal-cyclohexen-(1 oder 2), Δ^1 oder Δ^2-Tetrahydrocuminaldehyd, Phellandral*** $C_{10}H_{16}O = OHC\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $OHC\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH:CH}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **340**, 15. — *V.* Im Wasserfenchelöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1904** II, 1470; vgl. W., *A.* **343**, 34). — *B.* Aus β-Phellandrenglykol (Bd. VI, S. 753) durch Einw. von verd. Schwefelsäure (W., *A.* **340**, 13). — Cuminaldehydähnlich riechendes Öl. Kp: 220—230° (W.); Kp_5: 89° (SCH. & Co.). D^{15}: 0,9445 (SCH. & Co.); D^{20}: 0,93 (W.). Etwas löslich in Wasser (W.). n_D^{20}: 1,4903 (W.), 1,4911 (SCH. & Co.). α_D: —36° 30′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). — Oxydiert sich an der Luft oder unter der Einw. von Silberoxyd leicht zu Tetrahydrocuminsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 894); liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben geringen Mengen einer in Wasser schwer löslichen Säure vom Schmelzpunkt 115—116° hauptsächlich eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 70—72° (SCH. & Co.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_8\cdot CH{:}N\cdot OH$. Sechsseitige Tafeln (aus Ligroin durch etwas Äther). F: 87° (W., *A.* **340**, 13), 87—88° (SCH. & Co., *C.* **1904** II, 1470).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_8\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus heißem Methylalkohol). F: 204—205° (W., *A.* **340**, 13), 202—204° (SCH. & Co., *C.* **1904** II, 1470). Löslich in Methylalkohol (W.), ziemlich schwer löslich in Alkohol (SCH. & Co.).

12. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2), p-Menthen-(3)-on-(2), Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CO - CH}{\gg}C \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Aktives (?)[1] Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6O$. *B.* Man sättigt rechtsdrehendes Dihydrocarvon (vgl. KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 261) in Petroläther bei -20^0 mit HBr, wäscht das Reaktionsprodukt nach dem Abdunsten des Petroläthers mit Eiswasser und destilliert im Vakuum (KONDAKOW, GORBUNOW, Ж. **29**, 302; *C.* **1897** II, 362; *J. pr.* [2] **56**, 252). Entsteht auch bei analoger Behandlung einer Eisessig-Lösung von Dihydrocarvon (K., G.). — Kp_{10}: 113—115°; Kp_{758}: 232—233°; D_{20}^{20}: 0,921; n_D^{20}: 1,47664 (K., G.). — Wird durch Natrium und Alkohol zu akt. Carvomenthol [Bd. VI, S. 26, Nr. 15a)] reduziert (K., L.). Vereinigt sich in Eisessig mit HCl (K., L.) und HBr (K., G.) nur träge und unvollständig.

b) ***Inaktives Carvenon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6O$. *B.* Neben p-Cymol aus inakt. p-Menthantriol-(1.2.8) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 200° (WALLACH, *A.* **277**, 111). Durch Destillation von rechtsdrehendem p-Menthantriol-(1.2.4) mit Salzsäure, neben p-Cymol (W., BÖDECKER, *B.* **40**, 597, 600). Aus akt. Dihydrocarvon durch Eintragen in eiskalte konz. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **27**, 1921), oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O) (W., *A.* **286**, 130) oder mit Ameisensäure (KLAGES, *B.* **32**, 1519; vgl. KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 262). Beim Erhitzen von Dihydrocarvon auf höhere Temperatur (W., *A.* **286**, 131). Neben Dihydrocarvon bei kurzem Kochen von inakt. Dihydrocarvonhydrobromid mit Eisessig und Natriumacetat (BAEYER, *B.* **28**, 1592). Aus rechtsdrehendem (BA., *B.* **28**, 639) Caron durch längeres Kochen für sich (BA., *B.* **27**, 1920) oder durch Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure (RIMINI, *G.* **39** II, 199). Durch Einw. von 90%iger Schwefelsäure auf „Chlorcamphen" $C_{10}H_{15}Cl$ (Bd. V, S. 165) (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 290; M., HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 852). Durch Einw. der 10-fachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf die drei isomeren, aus Campher erhältlichen Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$ (F: 160—163°, 157° bis 158° und 187—188°) (Bd. V, S. 103, 104) bei gewöhnlicher Temperatur (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 387; vgl. MARSH, GARDNER, *P. Ch. S.* No. 181, S. 137). Man erhitzt 200 g Campher mit 800 g konz. Schwefelsäure im Ölbade 1 Stde. auf 105—110°, verdünnt mit dem doppelten Vol. Wasser und destilliert mit Wasserdampf; das mit Sodalösung und mit Wasser gewaschene Destillat wird fraktioniert, das zwischen 92° und 111° bei 13 mm Druck Übergehende mit ²/₃ seines Gewichtes an Phenol versetzt (um Campher als konstant siedende Molekularverbindung zu binden) und dann nochmals fraktioniert (die Campher-Phenol-Verbindung hat Kp_{14}: 92°) (BR., RO., MO., *A.* **314**, 376). Carvenon entsteht neben anderen Verbindungen durch Reduktion von Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127) mit Natrium und Alkohol (W., *B.* **40**, 580; *A.* **356**, 220; vgl. W., LAUFFER, *A.* **313**, 361). In guter Ausbeute durch Reduktion von Terpinennitrosit oder Terpinennitrolpiperidid mit Zinkstaub, Eisessig und etwas Wasser (W., *B.* **40**, 581; *A.* **356**, 221; HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2521). Aus der Verbindung $C_{10}H_{15}O_6N_3$ (s. bei Terpinennitrosit, Bd. V, S. 128) beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig (H., M.). — *Darst.* Dihydrocarvon wird mit wasserfreier Ameisensäure gekocht (KLAGES, *B.* **32**, 1519; vgl. KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 262).

Nach Carvon und Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 104° (MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 854). $Kp_{11,5}$: 104—105° (BREDT, Privat-Mitt.); Kp_{14}: 110—111° (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 379); Kp_{27}: 121° (BRÜHL, *B.* **32**, 1225); Kp_{747}: 235—236° (BRE., RO., MO.); Kp: 233° (WALLACH, *A.* **286**, 130). $D_4^{11,2}$: 0,9381 (BREDT); D^{15}: 0,9312 (BRE., RO., MO.); D^{19}: 0,926 (W., *A.* **286**, 130); D_4^{20}: 0,9263 (BRÜHL). Unlöslich in Wasser; unverändert löslich in starker Schwefelsäure und rauchender Salzsäure (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 291). Zeigt das kryoskopische Verhalten eines Ketons (BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 534, 547). n_D: 1,48265 (W., *A.* **286**, 130); $n_D^{11,2}$: 1,48766 (BREDT). $n_\alpha^{19,1}$: 1,48017; $n_D^{19,1}$: 1,48377; $n_\gamma^{19,1}$: 1,50087 (BRÜHL). Optisch inaktiv (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 328). Carvenon aus Campher zeigte α_D: +0,4° (l = 100 mm) (BREDT). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck (flüssig): 1417,0 Cal. (STOHMANN; vgl. BRÜHL, *B.* **32**, 1228). Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 957; *Ph. Ch.* **23**, 310; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. — Bei der Oxydation von Carvenon mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung erhält man α-Methyl-glutarsäure (BREDT, *Ch. Z.* **22**, 443; TIEMANN, SEMMLER, *B.* **31**, 2889), 2.6-Dimethyl-heptanon-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 715) und als Hauptprodukt 2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptanol-(3)-säure-(7) (Bd. III, S. 465) (T., S.). Carvenon gibt beim Kochen mit $FeCl_3$ Carvacrol (WALLACH, *A.* **286**, 134). Wird von Natrium + Alkohol zu Carvomenthol $C_{10}H_{20}O$ (Bd. VI, S. 27) reduziert (W., *A.* **277**, 130; MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 857; vgl. BRE., RO., MO., *A.* **314**, 388). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam

[1]) Über das optische Verhalten des oben unter a) beschriebenen Präparates liegen keine Angaben vor, jedoch wurden aus ihm schwach aktive Derivate erhalten.

in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam einen Sirup vom Kp_{10}: 180—190° (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1326). Liefert beim Behandeln mit P_2O_5 bei 180—190° p-Cymol (BRE., Ro., Mo.). Gibt mit Brom auch in Gegenwart von HBr kein festes Dibromid (W., *A.* **286**, 128); beim Schütteln mit wäßr. Kali liefert das Dibromid Carvacrol (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 348). Durch Behandeln von unverdünntem Carvenon mit PCl_5 erhält man 2-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423) (M., H., *Soc.* **73**, 854). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Carvenon in Petroläther entstehen 2-Chlor-p-menthadien-(1.3) (Bd. V, S. 128) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2559; SEMMLER, *B.* **41**, 4477) und Carvenondichlorid $CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CCl_2\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$ (WALLACH, *A.* **368**, 15). Carvenon verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (W., *A.* **277**, 129). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Carvenon in Methylalkohol entstehen zwei isomere Carvenonoxim-hydrochloride (s. u.) (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2521); mit 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol entsteht das Oxim des 4-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(2) (Syst. No. 1938) (W., *B.* **28**, 1960; HARRIES, *B.* **31**, 2896; H., M.). Carvenon gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd eine Verbindung $C_{24}H_{26}O_2$ (S. 207) (WALLACH, *A.* **305**, 275). Kondensiert sich mit Bromessigester und Zink zu einem ungesättigten Ester $C_{11}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 895) (W., *C.* **1902** I, 1294; *A.* **323**, 157). Beim Erhitzen von Carvenon mit Benzoylchlorid bildet sich p-Cymol (Bd. V, S. 421) (MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 856). Durch Umsetzung von Carvenon mit Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 167) (RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1752).

Carvenon-imid $C_{10}H_{17}N = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}NH$. *B.* Durch Reduktion von Carvenonoxim mit Zinkstaub + Eisessig (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2523). — Kp_{12}: 105°. Zersetzt sich beim Stehen unter Abgabe von NH_3. — Oxalat $C_{10}H_{17}N + 2C_2H_2O_4$. Hygroskopische Krystalle. Löslich in kaltem Wasser; die Lösung scheidet beim Stehen Carvenon ab.

Carvenon-oxime $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot OH$.

a) Festes Oxim. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Carvenon in Methylalkohol erhält man die Hydrochloride zweier isomerer Carvenonoxime; löst man in wenig Alkohol und versetzt mit Äther, so krystallisiert das Salz des festen Carvenonoxims aus, das man mit Sodalösung zerlegt (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2521). Festes Carvenonoxim wurde ferner erhalten: durch Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf Dihydrocarvoxim und Behandlung des entstandenen Dihydrocarvoxim-hydrobromids (S. 35) mit alkoh. Kali (BAEYER, *B.* **27**, 1921). Aus dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(2) (Syst. No. 1938) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **277**, 126). Aus der Verbindung $C_{10}H_{15}O_6N_3$ (Bd. V, S. 128), in geringen Mengen auch aus Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127—128) bei der Behandlung mit Zinkstaub in 75%igem Alkohol (AMENOMIYA, *B.* **38**, 2731). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemenge von Carvenon in wenig heißem Alkohol und 1 Mol. konz. heißer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, das mit Natronlauge bis zur alkal. Reaktion versetzt ist, 1 Stde. auf dem Wasserbade, destilliert den Alkohol ab und treibt das sich abscheidende Öl mit Dampf über (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 379). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 90—91° (BR., R., Mo.), 90—92° (HA., MA.), 91—92° (WALLACH, *B.* **28**, 1963; *A.* **277**, 126; vgl. W., *B.* **40**, 581; *A.* **356**, 221). Scheidet sich aus Wasser als schwer erstarrendes Öl ab (BR., R., Mo.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Carvenonimid (HA., MA.). Aluminiumamalgam reduziert zu 2-Amino-p-menthen-(3) und Carvenonimid (H., M.). — Hydrochlorid. $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Krystalle. F: 113—114° (H., M.). Liefert bei der trocknen Destillation Carvacrylamin (WALLACH, *B.* **40**, 582).

b) Flüssiges Oxim. *B.* Siehe das feste Carvenonoxim. — Öl. Verhält sich wie das feste Oxim (HARRIES, MAJIMA, *B.* **41**, 2522). — Hydrochlorid. $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: unscharf 105—113°.

Carvenon-semicarbazone $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Höher schmelzendes (α-)Semicarbazon. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 200—201° (WALLACH, *B.* **28**, 1960), 201—202° (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 387), 202—203° (MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 857), 202—205° (BAEYER, *B.* **27**, 1923). Sehr schwer löslich in Methylalkohol (W.).

b) Niedriger schmelzendes (β-)Semicarbazon. Dicke Prismen (aus Methylalkohol). F: 153—154°; leicht löslich in Methylalkohol (W.).

13. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(5), p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Aktives p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. Die im folgenden unter α) und β) aufgeführten Präparate sind entweder identisch oder optische Antipoden.

α) Aktives p-Menthen-(3)-on-(5) von Baeyer. *B.* Aus 4-Chlor-p-menthanon-(3) (S. 44) mit Natriumacetat und Eisessig (BAEYER, *B.* **28**, 1587).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot OH$. F: 63—66° (B., *B.* **28**, 1587).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 171—173° (B., *B.* **28**, 1587).

β) Aktives p-Menthen-(3)-on-(5) von Tschugajew. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des stark rechtsdrehenden p-Menthens-(3) (Bd. V, S. 87) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge; man zerlegt es mit verd. Salzsäure (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1152; *C.* **1904** I, 1347; WALLACH, *A.* **397**, 213). — Gelbes Öl. Kp: 212°; D_4^{20}: 0,9158; n_D: 1,47309; $[\alpha]_D$: —77,97° (T.). Kp: 211—212°; D^{18}: 0,919; n_D: 1,4729; $[\alpha]_D^{18}$: —67,46° (in Methylalkohol; p = 14,62) (W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol l-Menthol (T.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* s. o. bei dem Keton. — Platten (aus Alkohol). F: 62° (WALLACH, *A.* **397**, 213), 62—62,5° (TSCHUGAJEW, Ж. **35**, 1151; *C.* **1904** I, 1347). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; $[\alpha]_D$: —59,88° (in Alkohol; c = 24,81) (T.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 170—171° (W.).

b) ***Inaktives bezw. stark racemisiertes p-Menthen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Oxim entsteht aus dem Nitrosochlorid des inakt. (WALLACH, *B.* **39**, 2505) bezw. des schwach rechtsdrehenden (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 397) p-Menthens-(3) (Bd. V, S. 89) durch Erhitzen für sich auf 115° oder durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (RICHTMANN, K., *Am.* **18**, 769); man zerlegt es durch Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure. — Flüssigkeit von pulegonartigem Geruch. Kp: 206—208° (R., K.), 213° (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 275); Kp_{12}: 95—97° (W., *A.* **305**, 272). D: 0,919 (W.); D^{23}: 0,916 (R., K.); D^{21}: 0,918 (W., M.). n_D^{20}: 1,4733 (W.); n_D^{21}: 1,4720 (W., M.). Die Präparate aus schwach rechtsdrehendem p-Menthen-(3) sind schwach aktiv (R., K.; W., M.). — Die folgenden Umsetzungen beziehen sich auf schwach aktives p-Menthenon. Liefert bei der Reduktion ein Gemenge stereoisomerer Menthole, darunter auch inakt. Menthol (W., M.; vgl. auch W., STEINDORFF, *C.* **1903** II, 1373). Gibt in Eisessiglösung mit Brom 4.5-Dibrom-p-menthanon-(3) (S. 45) (W., ST.; W., M.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu 2.6-Dibenzyliden-p-menthen-(3)-on-(5) $C_{24}H_{24}O$ (Syst. No. 657) (W., *A.* **305**, 273). — Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_{10}H_{16}O + 2H_2S$. *B.* Man leitet H_2S in ein Gemisch aus 1 Vol. Keton und 4 Vol. Alkohol, fügt konz. Ammoniak hinzu und läßt 12 Stdn. stehen (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 772). — Krystalle. F: 212—215°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther, leicht in Chloroform.

Oxim, 5-Isonitroso-p-menthen-(3), Nitrosomenthen $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosat (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 396) oder dem Nitrosochlorid (U., KR.; RICHTMANN, KR., *Am.* **18**, 769) des p-Menthens-(3) durch Behandlung mit alkoh. Kali. Beim Kochen von Menthennitrosochlorid mit Alkohol (KISHNER, Ж. **27**, 488; *Bl.* [3] **16**, 1281). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 63—65° (KI.), 65—67° (R., KR.), 66° bis 67° (WALLACH, *B.* **39**, 2505). Flüchtig mit Wasserdampf (R., KR.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man eine Base (Aminomenthen ?), die bei Behandlung mit salpetriger Säure p-Menthen-(3)-ol-(5) (Bd. VI, S. 61) liefert, und inakt. p-Menthanon-(3) (U., KR., *Am.* **16**, 398; vgl. auch R., KR., *Am.* **18**, 771).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 142° (WALLACH, MEISTER, *A.* **362**, 276; W., *A.* **397**, 213).

14. ***4-Methoäthyl-1-methylen-cyclohexanon-(2), p-Menthen-(1(7))-on-(2)*** $C_{10}H_{16}O = CH_2:C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?)[1]). *B.* Man schüttelt Bisnitrosotetrahydrocarvon (aus akt. Tetrahydrocarvon) $^1/_2$ Stde. bei 0° mit Äther-Chlorwasserstoff, versetzt nach 1 Stde. mit Eis und schüttelt mit Natronlauge; das im Äther verbleibende Keton kocht man $^1/_2$ Stde. mit Eisessig und Natriumacetat und dann $^1/_2$ Stde. mit Natronlauge (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 35). — Riecht kümmelähnlich. Kp: 233—235° (korr.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_2:)[(CH_3)_2CH]C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen und Nädelchen mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 222—223° (BAEYER, OEHLER).

15. Derivat des ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-ons-(6), p-Menthen-(1)-ons-(6)*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot C<\substack{CO\cdot CH_2\\CH\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder des ***1-Methyl-***

---

[1]) Die gleiche Formel wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FRANCESCONI, SCARAFIA (*G.* **43** I, 93) dem inakt. α-Santolinenon aus Santolinaöl zugeschrieben.

4-isopropyliden-cyclohexanons-(2), p-Menthen-(4(8))-ons-(2) $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2}{>}C{:}C(CH_3)_2$.

4.8-Dibrom-p-menthen-(1)-oxim-(6) $C_{10}H_{15}ONBr_2 = CH_3 \cdot C{\lessdot}\substack{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ CH \text{———} CH_2}{>}CBr \cdot CBr(CH_3)_2$ oder **1.6-Dibrom-p-menthen-(4(8))-oxim-(2)** $CH_3 \cdot BrC{<}\substack{CHBr \text{———} CH_2 \\ C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}{>}C{:}C(CH_3)_2$, **Isocarvoximdibromid.** *B.* Aus Isocarvoxim und Brom in Eisessig (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 277). — Undeutliche Krystalle (aus Essigester + Methylalkohol). F: 126—127° (Zers.).

16. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanon-(3), p-Menthen-(4(8))-on-(3), Pulegon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC{<}\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO}{>}C{:}C(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *V.* Im Öl von Bystropogon origanifolius L'Hérit. (SCHIMMEL & Co., *C.* **1902** II, 1208). Im Öl von Calamintha Nepeta Clv. (GENVRESSE, CHABLAY, *A. ch.* [7] **28**, 427). Im Öl von Hedeoma pulegioides L. (BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 877). Im Diptam-Dostenöl (Origanum Dictamnus L.) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1906** II, 1497). Im spanischen Poleiöle (von Mentha Pulegium L.) (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 3; BARBIER, *C. r.* **114**, 126). Im Öl von Pycnanthemum lanceolatum Pursh (ALDEN, *Pharm. Review* **16**, 414; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 523). — Pulegon nicht angegebener Drehung findet sich im javanischen Minzöl (von Mentha javanica Bl.) (VAN DER WIELEN, *C.* **1905** I, 95); im canadischen Minzöl (von Mentha canadensis L.) (GAGE, *Pharm. Review* **16**, 412; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 588). — *B.* Aus linksdrehendem (α-)Isopulegon (S. 85) durch 24-stdg. Stehen mit Barytwasser in Alkohol (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3371; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 29). — *Darst.* Man läßt ein Gemisch aus 100 ccm Poleiöl, 200 ccm $NaHSO_3$-Lösung und 60 ccm Alkohol unter Umschütteln 10 Tage stehen, zersetzt die abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene Disulfitverbindung mit Kalilauge, extrahiert mit Äther und destilliert das Extrakt im Vakuum (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 652). Pulegon kann zur Reinigung mittels SO_2 in die Sulfonsäure übergeführt und aus dieser durch Alkali regeneriert werden (WALLACH, *A.* **331**, 332).

Farblose Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem, süßlichem Geruch. Kp: 221—222° (WALLACH, *B.* **28**, 1965); Kp_{754}: 224° (SCH. & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 463); Kp_{60}: 130—131° (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 3); Kp_{15}: 100—101° (BAEY., H.); Kp_{8-9}: 93—94°; Kp_5: 85° (SCH. & Co.). D: 0,936 (W.); D^0: 0,9482 (BAR.); D_{15}^{15}: 0,9405 (SCH. & Co.); D_{20}^{20}: 0,9323 (BE., P.); D^{23}: 0,9293 (BAR.). Löslich in 4,5 Vol. 60%igem und in 1,5 Vol. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.). Kryoskopisches Verhalten: BE., P., *A.* **262**, 19; BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 533. n_D: 1,4846 (W.); n_D^{20}: 1,48796 (SCH. & Co.), 1,47018 (BE., P., *A.* **262**, 20). Besitzt starkes Absorptionsvermögen für violettes Licht (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 368). $[\alpha]_D$: +22,89° (BE., P.), +22,94° (BAEY., H.), +25° 15' (BAR.); α_D: +20° 48' (l = 100 mm) (SCH. & Co.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310.

Pulegon wird durch $KMnO_4$ in der Kälte glatt zu Aceton und d-β-Methyl-adipinsäure oxydiert (SEMMLER, *B.* **25**, 3516; SPERANSKI, Ж. **34**, 12; *C.* **1902** I, 1221). Pulegon liefert beim Überleiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 140—160° ein Gemisch gesättigter Ketone oder bei langsamem Überleiten ein Gemisch von Mentholen, aus dem l-Menthol, α-Pulegomenthol und β-Pulegomenthol (Bd. VI, S. 42) isoliert werden konnten (HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1299). Reduktion von Pulegon mit Natrium und Alkohol: TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 914. Bei der Reduktion des Pulegons mit Natrium in äther. Lösung erhält man l-Menthol neben säureartigen und pinakonartigen Harzen (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 32). Aluminiumamalgam verwandelt Pulegon in Dipulegon $C_{20}H_{34}O_2$ (S. 83) (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3367). Bei der Behandlung von Pulegon mit Natriumamalgam in saurer Lösung entstehen neben dimolekularen Produkten reichlich Menthon und Menthol (H., R.). Durch 2-tägiges Kochen von Pulegon mit Ammoniumformiat und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man akt. 3-Methyl-cyclohexylamin und akt. Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin (W., *A.* **272**, 123; **289**, 340; vgl. *A.* **346**, 260). Pulegon wird durch Kochen mit Ameisensäure, Erhitzen mit Wasser auf 250° (WALLACH, *A.* **289**, 338) oder durch Schmelzen mit Ätzkali (W., COLLMANN, *A.* **331**, 322 Anm.) in Aceton und rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) gespalten. Dieselbe Reaktion erfolgt langsam auch beim Erwärmen von Pulegon mit wäßr.-alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade (WALLACH, *A.* **365**, 243). Durch Behandlung von Pulegon mit Eisessig-Chlorwasserstoff (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 653) oder mit Bromwasserstoff in Petroläther (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 21) erhält man Pulegonhydrochlorid bezw. -hydrobromid. Pulegon und Brom vereinigen sich in Eisessig zu Pulegondibromid (W., *A.* **289**, 349). Durch Einw. von PCl_5 auf Pulegon entsteht 3-Chlor-p-menthadien-(2.4(8)) (Bd. V, S. 133) (AUWERS, *B.* **42**, 4901; vgl. KLAGES, *B.* **32**, 2564). Liefert mit Amylnitrit und konz. Salzsäure in geringer Menge Bisnitrosopulegon (S. 83) (Nachweis!) und 2.4-Diisonitroso-1-methyl-cyclohexanon-(3) (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 654; B.,

PRENTICE, *B.* **29**, 1078). Gibt mit Amylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol bei 0° das Oxim der Isopulegonsäure, $CH_2:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 37). Beim Nitrieren des Pulegons mit Salpetersäure (D: 1,036 bis 1,075) bei 80—90° entstehen Nitropulegon $C_{10}H_{15}O(NO_2)$ (?) und drei Verbindungen $C_{10}H_{16}O(NO_2)_2$ (S. 83) (KONOWALOW, Ж. **35**, 960; *C.* **1904** I, 282). Durch Behandeln von Pulegon in Petroläther unter starker Kühlung mit Stickstoffperoxyd oder nitrosen Gasen erhielt GENVRESSE (*C. r.* **137**, 494) Pulegonnitrosit $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (S. 83). Nach KONOWALOW entsteht bei der Einw. von Stickstoffperoxyd auf Pulegon in Petroläther bei 0° ein grünliches Öl, das mit alkoh. Kali unter Erwärmung die Dinitroverbindung $C_{10}H_{16}O(NO_2)_2$ vom Schmelzpunkt 84—86° (S. 83) liefert. Beim Erwärmen von Pulegon mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ in Alkohol-Äther auf dem Wasserbade entsteht vorwiegend Pulegonhydroxylamin $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot C(NH\cdot OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 1938) (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 6; vgl. HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3364); daneben erhielt SEMMLER (*B.* **38**, 146) α-[Pulegonhydroxylamin-oxim] $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(NH\cdot OH)(CH_3)_2$, CUSMANO (*G.* **39** II, 463) etwas bei 120° schmelzendes [α-Isopulegon]-oxim $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (S. 85). Läßt man Pulegon mit 4 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol 10 Tage stehen, so erhält man neben α-[Pulegonhydroxylamin-oxim] die stereoisomere β-Verbindung und etwas [α-Isopulegon]-oxim (C.). Behandelt man Pulegon mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von viel Alkali, so entsteht das Oxim des α-Isopulegons bis zu 25%, während zugleich weitgehende Spaltung in Aceton und 1-Methyl-cyclohexanon-(3) stattfindet (WALLACH, *A.* **365**, 240; vgl. W., *A.* **277**, 160; **289**, 347). Beim Kochen von Pulegon mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entsteht Anhydropulegonhydroxylamin $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}NH\\|\\C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (?) (Syst. No. 3180) (HARRIES, ROY, *B.* **37**, 1341). Pulegon löst sich in wäßr. schwefliger Säure in einigen Wochen unter Bildung einer Sulfonsäure, aus der es durch einen großen Alkaliüberschuß wieder abgeschieden wird (W., COLLMANN, *A.* **331**, 332). Pulegon verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung, die durch Soda nur schwierig angegriffen wird (BAEYER, *B.* **28**, 652); mit Natriumsulfit reagiert es unter Freiwerden von Alkali (BURGESS, *The Analyst* **29**, 82; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **1**, 605, 609). — Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Pulegon entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{30}O$ (?) (S. 83) (VORLÄNDER, KÖTHNER, *A.* **345**, 185). Pulegon reagiert mit Orthoameisensäureäthylester in Gegenwart von etwas H_2SO_4 unter Bildung des Äthyläthers des p-Menthadien-(2.4(8))-ols-(3) (Bd. VI, S. 97) (ARBUSOW, Ж. **40**, 646; *C.* **1908** II, 1340). Durch Behandeln mit der äquimolekularen Menge Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zinkpulver und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Schwefelsäure erhält man in geringer Menge Pulegolessigsäureäthylester (Syst. No. 1054) (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 601). Läßt

I. CH_3; $H_2C<CH>CH_2$; $H_2C—CH—C(OH)\cdot CN$; $(CH_3)_2C\cdot CN$

II. CH_3; $H_2C<CH>CH_2$; $H_2C—C{=}C$; $(CH_3)_2C—CO>NH$

III. CH_3; $H_2C<CH>CH_2$; $H_2C—CH—C\cdot CO_2H$; $(CH_3)_2C—CO>NH$

man Pulegon mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung 1 Woche stehen, so bildet sich Cyanmenthoncyanhydrin (Formel I); bei kurzem Kochen mit KCN in wäßr. Alkohol entsteht Aminomenthencarbonsäurelactam (Formel II), bei längerem Kochen Aminomenthandicarbonsäurelactam (Formel III) und Menthon-carbonsäure-(8) $CH_3\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1869). Pulegon liefert mit Methylmagnesiumjodid einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 168, Nr. 9) (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 483; RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1752). Über ein aus Pulegon und Benzylmagnesiumhalogenid entstehendes Produkt vgl. ZELINSKY, D. R. P. 202720; *C.* **1908** II, 1837.

Physiologische Wirkung: MARTIUS, *C.* **1899** II, 1031; LINDEMANN, *Z. B.* **39**, 1; *A. Pth.* **42**, 361.

Zur Bestimmung des Pulegons in ätherischen Ölen schüttelt man ein gemessenes Volumen des Öles mit heißer konz. Natriumsulfitlösung und stumpft das freiwerdende Alkali von Zeit zu Zeit mit Essigsäure ab; die Volumabnahme des Öles nach dem Erkalten ergibt den Prozentgehalt an Pulegon (BURGESS, *The Analyst* **29**, 82; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **1**, 605, 609).

Dipulegon $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Bei der Reduktion von Pulegon mit Aluminiumamalgam (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3367). — F: 118—119°. Kp_{18}: 230—232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Eisessig.

Verbindung $C_{20}H_{30}O$ (?). *B.* Aus Pulegon und Natriumäthylat in Benzol (VORLÄNDER, KÖTHNER, *A.* **345**, 185). — Hellgelbes, grünlich fluorescierendes, sehr zähflüssiges Öl. Kp_{20}: 200—204°. $[\alpha]_D^{20}$: +30,23° (in Alkohol; c = 10,359).

Bisnitrosopulegon $C_{20}H_{30}O_4N_2 = \left[H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2—CH(CH_3)\\C[:C(CH_3)_2]\cdot CO\end{smallmatrix}>CH—\right]_2N_2O_2$. Zur Konstitution vgl. PILOTY, *B.* **35**, 3090; WIELAND, *A.* **329**, 244. — Beim Eintragen von 10 Tropfen konz. Salzsäure in ein Gemisch aus 50 g Pulegon, 50 g Ligroin und 25 g Amylnitrit unter Kühlung (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1080). — Nadeln. F: 81,5° (GAGE, *Pharm. Review* **16**, 412; zitiert nach *Gildem.-Hoffm.* **3**, 588). Unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, schwer löslich in Alkohol und Chloroform (B., P.). — Wird durch Alkalien in Isonitrosopulegon (Syst. No. 668) verwandelt (B., P.). Mit Äther-Chlorwasserstoff entstehen Pulegonbisnitrosylsäure $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2——CH_2\\CH(N_2O_2H)\cdot CO\end{smallmatrix}>C:C(CH_3)_2$ (Syst. No. 2221) und eine bei 124—125° schmelzende chlorhaltige Verbindung (B., P.).

Pulegonnitrosit $C_{10}H_{16}O_4N_2$. *B.* Man sättigt eine mit Kochsalz und Eis abgekühlte Lösung von Pulegon in Petroläther mit Stickstoffperoxyd oder nitrosen Dämpfen (GENVRESSE, *C. r.* **137**, 494). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Rechtsdrehend in Chloroformlösung. — Indifferent gegen Brom. Liefert bei der Einw. von nascierendem Wasserstoff Ammoniak und ein nicht krystallisierendes Öl. Bildet ein flüchtiges Oxim. Verbindet sich nicht mit Aminen oder Piperidin. Färbt sich in Gegenwart von H_2SO_4 und Phenol smaragdgrün.

Bei 96—98° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}O_5N_2 = C_{10}H_{16}O(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Pulegon mit Salpetersäure (D: 1,036—1,075) bei 80—90°, neben anderen Produkten (KONOWALOW, Ж. **35**, 960; *C.* **1904** I, 282). — F: 96—98°.

Bei 84—86° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}O_5N_2 = C_{10}H_{16}O(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Pulegon mit Salpetersäure (D: 1,036—1,075) bei 80—90°, neben anderen Produkten (K.). Entsteht auch durch Einw. von Stickstoffperoxyd auf Pulegon in Petroläther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali (K.). — F: 84—86°.

Bei 64—72° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}O_5N_2 = C_{10}H_{16}O(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Pulegon mit Salpetersäure (D: 1,036—1,075) bei 80—90°, neben anderen Produkten (K.). — F: 64—72°.

Pulegonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[(CH_3)_2C]C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 172°; ziemlich löslich in Alkohol (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 653). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin Pulegonphenylsemicarbazon $C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3182).

Nitropulegon (?) $C_{10}H_{15}O_3N = C_{10}H_{15}O(NO_2)$ (?). *B.* Beim Behandeln von Pulegon mit Salpetersäure (D: 1,036—1,075) bei 80—90°, neben anderen Nitroprodukten (KONOWALOW, Ж. **35**, 961; *C.* **1904** I, 282). — F: 123°.

Pulegon-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptol $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2————CH_2\\CH_2\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2\end{smallmatrix}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Man löst das Zinksalz des 4-Nitrobenzylmercaptans (Bd. VI, S. 469) in alkoh. Salzsäure und fügt die berechnete Menge Pulegon zu (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2008). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 133°.

17. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(2), p-Menthen-(8(9))-on-(2), Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von p-Menthen-(8(9))-onen-(2) denkbar; doch sind diastereoisomere Formen von p-Menthen-(8(9))-on-(2) nicht beschrieben.

a) ***Linksdrehendes Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *V.* Im Kümmelöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1905** I, 1470). — *B.* Man erwärmt 10 g gewöhnliches rechtsdrehendes Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ (Bd. VI, S. 63), gelöst in 20 ccm Eisessig, mit 5 g in wenig Wasser gelöstem CrO_3 20 Minuten auf dem Wasserbade, destilliert mit Dampf, schüttelt das übergegangene Öl mit Natriumdisulfitlösung, saugt die nach 24 Stdn. abgeschiedenen Krystalle ab und zersetzt sie durch Natronlauge (WALLACH, *A.* **275**, 115). Entsteht neben α-Dicarvelon $C_{20}H_{30}O_2$ bei 5-stdg. Kochen von 20 ccm d-Carvon, gelöst in 250 ccm Alkohol, mit 50 g Zinkstaub, 100 ccm Wasser und 25 g KOH, gelöst in 50 ccm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 378). — Nach Menthon und Carvon riechendes Öl. Kp: 220—221° (W.), 221—222° (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 261); $Kp_{735,5}$: 221° (SCH. & Co.);

Kp_{18}: 104° (BRÜHL, *B.* **32**, 1225); Kp_3: 75° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **41**, 1928). D_{15}^{15}: 0,9297 (SCH. & Co.); D^{19}: 0,928 (W.); $D_4^{17,5}$: 0,9273; D_4^{20}: 0,9253 (BR.); D^{22}: 0,9269 (K., L.). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 535. n_D^{19}: 1,47174 (W.); n_D^{20}: 1,47107 (SCH. & Co.); n_D^{22}: 1,46998 (K., L.); $n_\alpha^{17,5}$: 1,46884; $n_D^{17,5}$: 1,47175; $n_\beta^{17,5}$: 1,47870; $n_\gamma^{17,5}$: 1,48449 (BR.). Spezifische Dispersion: W., *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen* **1896**, 71. Dihydrocarvon aus d-Carvon ist linksdrehend (WALLACH, *A.* **275**, 116). Es zeigt α_D: $-17,75°$ (l = 100 mm) (FR. RICHTER, Priv.-Mitt.), $-19° 3,5'$ (K., L.). Dihydrocarvon aus Kümmelöl zeigt α_D: $-16° 18'$ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck (flüssig): 1423,7 Cal. (STOHMANN; vgl. BRÜHL, *B.* **32**, 1228). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. — Dihydrocarvon lagert sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (WALLACH, *A.* **286**, 131), bei der Behandlung mit eiskalter konz. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **27**, 1921), oder beim Kochen mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O) (WALLACH, *A.* **286**, 130) oder mit wasserfreier Ameisensäure (KLAGES, *B.* **32**, 1519; vgl. KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 262) in Carvenon (S. 78) um. Bei der Oxydation des Dihydrocarvons mit $KMnO_4$ entsteht als Hauptprodukt p-Menthandiol-(8.9)-on-(2); gleichzeitig erhält man 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 667), Oxalsäure und eine bei 203° bis 204° schmelzende Säure (WALLACH, *B.* **28**, 2704). Oxydiert man das durch Einw. von $KMnO_4$ auf Dihydrocarvon erhaltene Rohprodukt mit Chromsäuregemisch, so entsteht 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(2) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2147). Dihydrocarvon liefert beim Kochen mit Eisenchlorid Carvacrol (WALLACH, *A.* **286**, 134). Lagert beim Schütteln mit 40%iger Schwefelsäure 1 Mol. H_2O an unter Bildung von p-Menthanol-(8)-on-(2) (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1124). Liefert in wäßr.-alkoh. Lösung im Sonnenlicht 3-Methoäthenyl-heptansäure-(1) (?) (Bd. II, S. 457) und einen Aldehyd $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CHO)\cdot C(CH_3):CH_2$ (?) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 577; *B.* **41**, 1928). Behandelt man Dihydrocarvon mit Brom in den üblichen Lösungsmitteln, so entsteht öliges Dibromid; löst man in Eisessig-Bromwasserstoffsäure und fügt Brom unter Kühlung hinzu, so erhält man krystallisiertes 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (S. 35) (W., SCHRADER, *A.* **279**, 388). Dihydrocarvon addiert in Eisessiglösung HCl unter Bildung von linksdrehendem Dihydrocarvonhydrochlorid (KONDAKOW, GORBUNOW, *J. pr.* [2] **56**, 256). Durch Einw. von überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff auf Dihydrocarvon entsteht akt. Dihydrocarvonhydrobromid (BAEYER, *B.* **27**, 1919; vgl. KONDAKOW, GORBUNOW, *J. pr.* [2] **56**, 255; K., LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 265). Sättigt man eine stark gekühlte Petrolätherlösung von Dihydrocarvon mit HBr, wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und destilliert im Vakuum, so resultiert neben geringen Mengen bromhaltiger Produkte vorwiegend aktives (?) Carvenon (K., G.). Bei der Einw. von PCl_5 auf Dihydrocarvon in Petroläther entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, wahrscheinlich 2-Chlor-p-menthadien-(1.3) (Bd. V, S. 128) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2560). Dihydrocarvon kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat zu öligem Benzaldihydrocarvon (Syst. No. 649) (WALLACH, *A.* **305**, 268). Mit Amylformiat und Natrium entsteht Oxymethylendihydrocarvon (Syst. No. 668) (W., *B.* **28**, 33). Beim Erwärmen von Dihydrocarvon mit Bromessigsäureäthylester und Zinkspänen entsteht p-Menthen-(8(9))-ol-(2)-essigsäure-(2)-äthylester (W., *A.* **314**, 164). Dihydrocarvon liefert mit Methylmagnesiumjodid 1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(2) (Bd. VI, S. 92) (RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1400).

Oxim, linksdrehendes Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N\cdot OH$. *B.* Aus linksdrehendem Dihydrocarvon, salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali in wäßr. Alkohol (WALLACH, *A.* **275**, 116). Aus der dem l-Limonen-α-nitrosocyanid entsprechenden Carbonsäure $(HO_2C)(CH_3)C{<}\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (Syst. No. 1285) durch Erhitzen auf 130° (LEACH, *Soc.* **87**, 424). Aus l-Limonen-β-nitrosocyanid beim Verseifen mit 25%iger Kalilauge (L., *Soc.* **87**, 414, 420). — Krystallisiert aus Methylalkohol, Äthylalkohol oder Petroläther in leichter löslichen Prismen und in schwerer löslichen Nadeln, die sich bei längerer Berührung mit Alkohol in die Prismen verwandeln (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 381). F: 88—89° (W., *A.* **275**, 117). $[\alpha]_D^{20}$: $-9,25°$ (0,4068 g in 25 ccm Chloroform) (L.). — Bei der Behandlung von Dihydrocarvoxim mit konz. Schwefelsäure entsteht eine bei 87—88° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.) (W., SCH.). Dihydrocarvoxim liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff linksdrehendes Dihydrocarvoximhydrobromid (S. 35) (W., SCH., *A.* **279**, 382; BAEYER, *B.* **27**, 1921).

Verbindung $C_{10}H_{17}ON$. *B.* Aus aktivem Dihydrocarvoxim durch konz. Schwefelsäure (W., SCH., *A.* **279**, 381; SCH., Dissertation [Göttingen 1894], S. 37). — Prismen. F: 87—88°. Leichter in Alkohol löslich als Dihydrocarvoxim. — Viel beständiger gegen verd. Schwefelsäure als Dihydrocarvoxim. Verbindet sich nicht mit HBr in Eisessig.

Semicarbazon des linksdrehenden Dihydrocarvons $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen. F: 187—188° (BAEYER, *B.* **27**, 1923), 189—191°

(Zers.) (WALLACH, *B.* **28**, 1960), 201—202° (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3372 Anm.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (W.).

b) ***Rechtsdrehendes Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Analog dem linksdrehenden Keton (WALLACH, *A.* **275**, 116; **279**, 381). — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften entsprechen völlig denen des linksdrehenden Dihydrocarvons (W.). Kp: 221—222° (W.), 221—224° (KONDAKOW, LUTSCHININ, *J. pr.* [2] **60**, 261). D^{16}: 0,9308 (K., L.); D^{19}: 0,928 (W.). n_D: 1,47243 (K., L.), 1,47174 (W.). α_D: +17° 27,5′ (K., L.).

Oxim, rechtsdrehendes Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N \cdot OH$. Entspricht in Bildung und Eigenschaften dem linksdrehenden Dihydrocarvoxim, S. 84. — $[\alpha]_D^{20}$: +9,45° (0,4738 g in 25 ccm Chloroform) (LEACH, *Soc.* **87**, 424).

Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ aus Dihydrocarvoxim s. S. 84.

c) ***Inaktives Dihydrocarvon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CO \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man reduziert das aus dl-Nitrosopinen (S. 160) und 2 At.-Gew. Brom erhältliche Produkt mit Zink und Essigsäure (WALLACH, *A.* **300**, 290; **313**, 368). — Carvonähnlich riechendes Öl.

Oxim, inakt. Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N \cdot OH$. *B.* Aus inaktivem Dihydrocarvon durch Oximierung (WALLACH, *A.* **300**, 291; **313**, 369). Durch Vermischen der Lösungen von linksdrehendem und rechtsdrehendem Dihydrocarvoxim (W., *A.* **275**, 117). — Krystalle. F: 113—114° (W., *A.* **313**, 369), 115—116° (W., *A.* **275**, 117).

18. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(3), p-Menthen-(8(9))-on-(3), Isopulegon*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von p-Menthen-(8(9))-onen-(3) denkbar. Diastereoisomere Formen von p-Menthen-(8(9))-on-(3) sind jedoch bisher nicht bekannt; die geometrische Konfiguration der unter a) und b) aufgeführten Isopulegone ist die gleiche.

a) ***Linksdrehendes Isopulegon, l-Isopulegon*** (α-Isopulegon) $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Oxydation von schwach linksdrehendem Isopulegol (aus d-Citronellal) (Bd. VI, S. 65) mit Chromsäure, neben inakt. Isopulegon (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 914; **30**, 28; HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3362; WALLACH, *A.* **365**, 251). 250 g Pulegonhydrobromid, 500 ccm Methylalkohol und 300 g basisches Bleinitrat werden ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; man extrahiert das Öl mit Äther, destilliert mit Wasserdampf, befreit durch zweimaliges Behandeln mit Aluminiumamalgam vom beigemengten Pulegon (30%) und fraktioniert (H., R., *B.* **32**, 3368; W., *A.* **365**, 250, 253). Das durch Oxalsäure zerlegbare Oxim des Isopulegons (vgl. S. 86) entsteht aus Pulegon und salzsaurem Hydroxylamin in stark alkal. Lösung (W., *A.* **365**, 244, 249). — Öl. Kp_{13}: 98—100°; $D^{19,5}$: 0,9192; linksdrehend (H., R.). — Lagert sich beim Kochen mit Mineralsäuren (WALLACH, *A.* **365**, 246; Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 65; vgl. auch H., R., *B.* **32**, 3371) oder in Berührung mit Barytwasser in alkoh. Lösung (H., R., *B.* **32**, 3371) in rechtsdrehendes Pulegon um. Wird durch Natrium und Alkohol zu Isopulegol $C_{10}H_{18}O$ reduziert (T., SCH., *B.* **30**, 28). Wird durch Kochen mit Ameisensäure in Aceton und rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) gespalten (T., SCH., *B.* **30**, 23). Eine Lösung von Isopulegon in Petroläther wird bei Einw. von Isoamylnitrit und HCl nicht blau gefärbt (charakteristischer Unterschied vom Pulegon) (H., R., *B.* **32**, 3370). Isopulegon verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (T., SCH., *B.* **30**, 28).

Oxime des linksdrehenden (α-)Isopulegons $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N \cdot OH$.

a) Oxim vom Schmelzpunkt 120—121°. *B.* Aus Isopulegon, salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3370). Man mischt eine Lösung von 10 g Pulegon in 30 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 30 g KOH in 20 ccm Wasser, gibt eine Auflösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin in 10 ccm Wasser hinzu, erwärmt etwa 10 Minuten auf 85° und krystallisiert das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Oxim aus Methylalkohol um (WALLACH, *A.* **277**, 160; **289**, 347; **365**, 244). — Schmilzt bei 120—121° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 915; **30**, 26; H., R.), 123—124° (vorher stark sinternd) (WALLACH, *A.* **365**, 244). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (T., SCH.; W., *A.* **365**, 251). Das Oxim aus Pulegon zeigt $[\alpha]_D^{20}$: −25,833° (in Methylalkohol; p = 6,43) (W., *A.* **365**, 245), das Oxim aus Isopulegon $[\alpha]_D^{18}$: −26,20° (in Methylalkohol; p = 7,09) (W., *A.* **365**, 250). Sehr wenig löslich in kalten verd. Säuren und Alkalien (H., R.). — Wird durch HCl in Äther in das isomere Oxim vom Schmelzp. 98° verwandelt (CUSMANO, *G.* **39** II, 460). Bei der Reduktion von Isopulegonoxim mit Natrium in Alkohol entsteht Isopulegylamin $C_{10}H_{19}N$

(W., *A.* **277**, 161; **289**, 348; **365**, 248). Liefert beim Kochen mit Oxalsäurelösung Isopulegon, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Gemisch von Pulegon und Isopulegon (W., *A.* **365**, 245).

b) Oxim vom Schmelzpunkt 98°[1]). *B.* Durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung des Oxims vom Schmelzpunkt 120—121° (CUSMANO, *G.* **39** II, 460). — Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Schwer löslich in verd. Säuren und verd. Alkalien. — Wird von warmer verd. Schwefelsäure rasch zersetzt, ist aber gegen siedende alkoh. Kalilauge sehr beständig.

Semicarbazon des linksdrehenden (α-)Isopulegons $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 173—174° (Zers.); sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Petroläther (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3371; WALLACH, *A.* **365**, 247; vgl. T., SCH., *B.* **30**, 26, 37).

b) ***Inaktives Isopulegon, dl-Isopulegon*** (β-Isopulegon) $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Ist die dem l-Isopulegon entsprechende Racemform (WALLACH, *A.* **365**, 253; Priv.-Mitt.). — *B.* d-Citronellal wird in Isopulegol (Bd. VI, S. 65) verwandelt und dieses oxydiert (s. S. 85 bei l-Isopulegon); nach dieser Bildungsweise entsteht in wechselnden Mengenverhältnissen nebeneinander akt. und inakt. Isopulegon (HARRIES, ROEDER, *B.* **32, 3371**; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **30**, 23, 28; WALLACH, *A.* **365**, 253). — Nur in Form von Derivaten isoliert.

Oxim des inaktiven (β-)Isopulegons $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N\cdot OH$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 134° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **29**, 915; **30**, 26), 138—139° (WALLACH, *A.* **365**, 252), 143° (HARRIES, ROEDER, *B.* **32**, 3371). Flüchtig mit Wasserdampf (W.). Schwerer löslich als das akt. Oxim (W.).

Semicarbazon des inaktiven (β-)Isopulegons $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 183° (H., R., *B.* **32**, 3371), 182—183° (W., *A.* **365**, 252).

19. ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$ ***von unbekannter Konstitution*** („Synthetisches Pulegon")[2]). *B.* Eine abgekühlte Mischung von 56 g rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 29 g Aceton wird mit 240 ccm 5%iger, eiskalter Natriumäthylatlösung versetzt, das Öl mit Wasserdampf destilliert und im Vakuum fraktioniert (WALLACH, *B.* **29**, 2955; *A.* **300**, 268). — Öl vom Geruch des natürlichen Pulegons. Kp_{14}: 94—95°; Kp: 214—215°. D^{20}: 0,918. n_D^{20}: 1,46732. Ist rechtsdrehend. — Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol oder Äther entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Bd. VI, S. 65; Nr. 24). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure fast vollständig verharzt (W., *A.* **300**, 270). Verbindet sich bei Gegenwart von alkoh. Kali mit Benzaldehyd.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{15}: 145° (W., *A.* **300**, 270).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Wurde in zwei Modifikationen erhalten. a) F: 70—85°; leicht löslich in Äther. b) F: 144°; schwer löslich in Äther (WALLACH, *A.* **300**, 269).

20. ***1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{10}H_{16}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrolyse der 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-[α-propionsäure]-(3) $H_2C<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH\\ C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1285) durch alkoh. Kalilauge (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 28). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{29}: 122°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2(C_2H_5)C_6H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197° (Zers.) (C., G., *Soc.* **95**, 28).

21. ***1.1-Dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH:CH\end{smallmatrix}>CH\cdot C_2H_5$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(2)-on-(6), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(2)-on-(6) $C_{10}H_{14}OCl_2 = \begin{smallmatrix}CHCl_2\\ CH_3\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH:CH\end{smallmatrix}>CH\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1791. — *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (AUWERS, *B.* **39**, 3749). —

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FRANCESCONI, SANNA (*G.* **45** I, 38).

[2]) Zur Konstitution vgl. eine Arbeit von WALLACH (*A.* **394**, 380), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Öl. Kp_9: 130—131° (Au.); Kp_{13}: 134—135°; Kp_{27}: 149,4—150°. D_4^{18}: 1,1671. $n_\alpha^{17,4}$: 1,49967; $n_D^{17,4}$: 1,50292; $n_\gamma^{17,4}$: 1,51723 (Au., von der Heyden, *B.* **42**, 2414). — Kalte konz. Schwefelsäure lagert in 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) um (Au., v. d. H.).

22. ***1.1-Dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO—CH\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$.

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1-dimethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) $C_{10}H_{14}OCl_2$ = $\begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO—CH\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(2)-on-(6) durch Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure (Auwers, von der Heyden, *B.* **42**, 2416). — Kp_{11}: 152°; Kp_{14}: 159—160°. $D_4^{18,6}$: 1,1953. n_α^{17}: 1,51908; n_D^{17}: 1,52331; n_γ^{17}: 1,54166. — Liefert mit alkoh. Kali neben wenig 1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 121) eine ungesättigte Säure, die bei der CO_2-Abspaltung den gleichen Kohlenwasserstoff liefert.

23. ***1.1.3-Trimethyl-2-methylal-cyclohexen-(2), 2.2.6-Trimethyl-Δ^6-tetrahydrobenzaldehyd, β-Cyclocitral*** (von Merling, Welde, *A.* **366**, 120, als Δ^1-Cyclocitral bezeichnet) $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>C\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben α-Cyclocitral (s. u.), wenn man die stereoisomeren Citrylidencyanessigsäuren (Bd. II, S. 809) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in ihr cyclisches Isomeres verwandelt und dieses durch Kochen mit Alkalilauge evtl. unter Zusatz eines Oxydationsmittels spaltet (Strebel, D. R. P. 108335; *C.* **1900** I, 1177; Tiemann, *B.* **33**, 3719). Man kondensiert Citral mit Anilin (oder anderen primären Aminen), behandelt das Kondensationsprodukt mit konz. Schwefelsäure, gießt auf Eis, verdünnt mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf; gleichzeitig entsteht α-Cyclocitral (Haarmann & Reimer, D. R. P. 123747; *C.* **1901** II, 716). Das nach diesem Verfahren gewonnene Cyclocitralgemisch enthält in der Fraktion Kp_{20}: 100—110° hauptsächlich β-Cyclocitral, in der Fraktion Kp_{20}: 85—98° hauptsächlich α-Cyclocitral; zur Trennung wird das Gemisch der Cyclocitralsemicarbazone nach Zusatz von Phthalsäureanhydrid mit Wasserdampf destilliert, wobei β-Cyclocitral übergeht und α-Cyclocitralsemicarbazon im Rückstand bleibt (H. & R., D. R. P. 139957; *C.* **1903** I, 857). β-Cyclocitral entsteht ferner aus β-Cyclogeraniol (Bd. VI, S. 66) durch Chromsäure und Schwefelsäure (H. & R., D. R. P. 138141; *C.* **1903** I, 266). Man führt β-Cyclogeraniumsäure in ihr Diphenylamidin über, reduziert dieses durch Natrium und Alkohol zum entsprechenden Cyclocitrylidendianilin $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>C\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)_2$, welches man durch verd. heiße Mineralsäuren spaltet (Merling, *B.* **41**, 2064, 2066). Entsteht in gleicher Weise, neben etwa der gleichen Menge α-Cyclocitral, aus α-Cyclogeraniumsäure (M.). — Öl von carvonähnlichem Geruch. Kp_{10}: 88—91° (unkorr.); Kp_{15}: 95—100° (unkorr.) (T., *B.* **33**, 3721). D^{15}: 0,959 (T.). n_D^{15}: 1,49715 (T.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat β-Cyclogeraniumsäure und Geronsäure (Bd. III, S. 713) (T.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Pd in schwach salzsaurer Lösung 1.1.3-Trimethyl-2-methylal-cyclohexan (Skita, *B.* **42**, 1635). Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat zu β-Jonon (S. 167) (T.; H. & R., D. R. P. 116637; *C.* **1901** I, 148). β-Cyclocitral liefert mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat das Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ und daneben eine Verbindung $C_{11}H_{21}O_2N_3$ (Nadeln aus Essigester + Benzol; zersetzt sich bei ca. 250°); mit salzsaurem Semicarbazid in Eisessig entsteht nur das Semicarbazon (T.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen mit 1 Mol. CH_4O (aus Methylalkohol); F: 165—166°. Blättchen (aus Essigester); F: 166—167° (Tiemann. *B.* **33**, 3721). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Läßt sich mit Säuren quantitativ spalten (T.; vgl. Schmidt, *B.* **34**, 2451).

24. ***1.1.3-Trimethyl-2-methylal-cyclohexen-(3), 2.2.6-Trimethyl-Δ^5-tetrahydrobenzaldehyd, α-Cyclocitral*** $C_{10}H_{16}O$ = $H_2C<\begin{matrix}CH : C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CHO$ (von Merling, Welde, *A.* **366**, 120, als Δ^2-Cyclocitral bezeichnet). *B.* Aus α-Cyclogeraniol (Bd. VI, S. 66) durch Chromsäure und Schwefelsäure (Haarmann & Reimer, D. R. P. 138141; *C.* **1903** I, 266). Weitere Bildungsweisen s. o. bei β-Cyclocitral. — Zur Gewinnung von α-Cyclocitral aus dem Gemisch mit β-Cyclocitral behandelt man das Gemisch mit Natriumamalgam und Essigsäure, wobei das α-Cyclocitral unverändert bleibt, das β-Cyclocitral in eine hochsiedende Verbindung übergeht (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). Trennung von β-Cyclocitral s. o. bei diesem. — Kp_{20}: 90—95° (korr.); D: 0,925—0,930 (H. & R., D. R. P. 139957; *C.* **1903** I, 857). — α-Cyclocitral ist gegen chemische Agenzien

(Reduktionsmittel, Oxydationsmittel, Kondensationsmittel) widerstandsfähiger als β-Cyclocitral (H. & R., D. R. P. 139957; *C.* **1903** I, 857); demgemäß gibt z. B. das Gemisch von α- und β-Cyclocitral bei vorsichtiger Kondensation mit Aceton zuerst nur β-Jonon neben unverändertem α-Cyclocitral (H. & R., D. R. P. 139958; *C.* **1903** I, 857).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 206° (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613).

25. ***1.1.3-Trimethyl-2-methylal-cyclohexen-(4), 2.2.6-Trimethyl-Δ^4-tetrahydrobenzaldehyd, Pseudocyclocitral*** (von MERLING, WELDE, *A.* **366**, 120, als Δ^3-Cyclocitral bezeichnet) $C_{10}H_{16}O = HC{<}{CH\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CHO$. Sterische Einheitlichkeit der verschiedenen Präparate ist fraglich. — *B.* Man führt die entsprechende Carbonsäure (Δ^3-Cyclogeraniumsäure vom Schmelzpunkt 75—76°, Syst. No. 894) in ihr Anilid (F: 178°) über, stellt aus diesem das entsprechende Diphenylamidin, daraus durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Pseudocitrylidendianilin $HC{<}{CH\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)_2$ dar, welches man durch heiße Mineralsäuren spaltet (MERLING, *B.* **41**, 2064, 2066). Man destilliert das Calciumsalz der rohen Δ^3-Cyclogeraniumsäure [Gemisch von Stereoisomeren (vgl. MERLING, WELDE, *A.* **366**, 192)] mit Calciumformiat unter vermindertem Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 164505; *C.* **1905** II, 1749). — Gelbliches Öl. Riecht in der Kälte mehr campher- als carvonartig, in der Wärme stechend. Kp_4: 53—54° (M.); Kp_{12}: 76° (M.; H. F.). D^{15}: 0,929 (H. F.). — Bei der Kondensation mit Aceton und Natriumäthylat entsteht Pseudocyclocitrylidenaceton (S. 169) (H. F.).

26. ***1.1.5-Trimethyl-2-methylal-cyclohexen-(2 oder 3), 2.2.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzaldehyd*** $C_{10}H_{16}O = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 — CH \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}C\cdot CHO$ oder $CH_3\cdot HC{<}{CH = CH \atop CH_2\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CHO$. *B.* Aus [2.2.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzyl]-anilin durch Chromsäuregemisch (Höchster Farbw., D. R. P. 121975; *C.* **1901** II, 248; vgl. MERLING, WELDE, *A.* **366**, 122 Anm. 7). — Farbloses, dünnes Öl. Riecht konzentriert intensiv stechend, in verd. Zustande nach Veilchen. Kp_{18}: 90—91°.

27. ***1.1.3-Trimethyl-4-methylal-cyclohexen-(4 oder 5), 2.4.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzaldehyd*** (Cyclogeraniolenaldehyd des D. R. P. 141973) $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C{<}{CH_2 — CH \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}C\cdot CHO$ oder $(CH_3)_2C{<}{CH = CH \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}CH\cdot CHO$. *B.* Aus dem Calciumsalz der 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(4) durch trockne Destillation mit Calciumformiat (Höchster Farbw., D. R. P. 141973; *C.* **1903** II, 78). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{17}: 101—102°. — Läßt sich mit Aceton zu Cyclogeranioliden-aceton (S. 170) kondensieren (H. F., D. R. P. 158075; *C.* **1905** I, 782).

28. ***1.1.5-Trimethyl-3-methylal-cyclohexen-(2 oder 3), 3.3.5-Trimethyl-Δ^1 oder Δ^6-tetrahydrobenzaldehyd*** (Cyclogeraniolenaldehyd des D. R. P. 142139) $C_{10}H_{16}O = H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop C(CH_3)_2 — CH}{>}C\cdot CHO$ oder $H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH \atop C(CH_3)_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CHO$. *B.* Aus dem Calciumsalz der 1.1.5-Trimethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-carbonsäure-(3) (Cyclogeraniolencarbonsäure) durch trockne Destillation im Vakuum mit Calciumformiat (Höchster Farbw., D. R. P. 142139; *C.* **1903** II, 78). — Leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch. Kp_{10}: 87—88° (H. F.); Kp_{11}: 85—86° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 123). — Oxydiert sich an der Luft zu Cyclogeraniolencarbonsäure (H. F.).

29. ***1-Äthyl-2-[propylon-(2¹)]-cyclopenten-(1), Äthyl-[2-äthyl-cyclo-penten-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_{10}H_{16}O = {H_2C\cdot C(CO\cdot C_2H_5) \atop H_2C — CH_2}{>}C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Decandion-(3.8) (Bd. I, S. 799) durch Kochen mit alkoh. Alkalilauge (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 853; *Bl.* [4] **7**, 658). Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_{14}: 94—95°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Propionsäure und γ-Propionyl-buttersäure.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_2H_5\cdot C_5H_6\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. Kp_9: 127° (B., K.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_2H_5\cdot C_5H_6\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 188° (B., K.).

30. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1)-on-(5), Isothujon*** $C_{10}H_{16}O = {(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3) \atop H_2C — CO}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Bei 9-stdg. Kochen von 25 g α- oder β-Thujon

mit 75 ccm verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser) (WALLACH, *A.* **286**, 101, 103; **323**, 334). Aus β-Thujon (HALLER, *C. r.* **140**, 1630; RIMINI, *G.* **39** II, 197) oder aus der daraus dargestellten Pernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (R.) durch kalte konz. Schwefelsäure. — Riecht wie Eucarvon und erstarrt leicht bei starkem Abkühlen (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 514). Kp_{741}: 224° (R.); Kp: 229—231° (H.), 230—231° (W., *A.* **286**, 101), 231—232° (W., *A.* **323**, 335). D^{21}: 0,9285 (W., *A.* **286**, 101), 0,927 (W., *A.* **323**, 335). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 532. n_D^{20}: 1,48227 (W., *A.* **286**, 101), 1,48217 (W., *A.* **323**, 335). Optisch inaktiv (HALLER, *C. r.* **140**, 1631; W., Terpene und Campher, S. 514). — Liefert bei der Oxydation mit verd. $KMnO_4$-Lösung das Ketolacton $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)-CO\cdot CH_3 \\ H_2C——CO>O\end{matrix}$ (Syst. No. 2475), eine Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ (Bd. III, S. 717) und β-Isopropyl-lävulinsäure (W., *A.* **323**, 336; vgl. SEMMLER, *B.* **33**, 275). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Thujamenthol $C_{10}H_{20}O$ (Bd. VI, S. 44) (W., *A.* **286**, 104; **323**, 351). Isothujon kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu Benzalisothujon (W., *A.* **323**, 349). Liefert mit Oxalester und Natriumäthylat den Ester $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3) \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot HC——CO\end{matrix}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 1310) (KÖTZ, *A.* **348**, 115).

Oxim, 1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1)-oxim-(5) $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_3:N\cdot OH$. *B.* Bei vorsichtigem Eintragen von 10 g [β-Thujon]-oxim (S. 94) in 20 ccm konz. Schwefelsäure bei höchstens 55° (WALLACH, *A.* **286**, 95). Aus Isothujon und Hydroxylamin (W., *A.* **286**, 103). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 119—120° (W.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (W.). Schwer löslich in Petroläther, reichlich in Wasser (W.). Optisch inaktiv (W.). — Wird durch Natrium und Alkohol zu 5-Amino-1.2-dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1) reduziert (W.). Wird durch Kochen mit verd. Säuren nur sehr langsam gespalten (W.). Physiologische Wirkung: JACOBJ, HAYASHI, SZUBINSKI, *A. Pth.* **50**, 244. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (WALLACH, FRITZSCHE, *A.* **336**, 275).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_3:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

α-Form. F: 208—209° (Zers.) (WALLACH, *B.* **28**, 1958).

β-Form. F: 184—185° (W.).

31. ***1-Methyl-5-äthyl-2-äthylon-cyclopenten-(1), Methyl-[2-methyl-3-äthyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-keton*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\cdot C(CO\cdot CH_3) \\ H_2C\cdot CH(C_2H_5)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Wurde erhalten durch Erhitzen von $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-ester mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat und Kochen des Reaktionsproduktes [α-Äthyl-$\alpha.\alpha'$-diacetyl-adipinsäure-ester (?)] mit alkoh. Kali (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **57**, 252). — Flüssig. Kp: 210—215°.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)C_5H_5\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Flüssig (M., P., *Soc.* **57**, 253).

32. ***1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopenten-(2), Isolauronolsäuremethylketon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C:C(CH_3) \\ H_2C——CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Isolaurolen (Bd. V, S. 74) in Chloroform oder CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 704; *A. ch.* [7] **18**, 243), neben geringen Mengen eines isomeren Ketons (S. **90**, No. 33) (BL., *Bl.* [4] **5**, 28). Aus 2 Mol.-Gew. Isolauronolsäurechlorid und 1 Mol.-Gew. Zinkdimethyl in wasserfreiem Äther (BL., *C. r.* **124**, 624; *A. ch.* [7] **18**, 239). Durch Kochen von Isolauronolylessigsäureäthylester $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C:C(CH_3) \\ H_2C——CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ mit verd. Schwefelsäure (BL., *A. ch.* [7] **18**, 240). — Campherartig riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{760}: 202° (BL., *A. ch.* [7] **18**, 240, 243); leicht flüchtig mit Wasserdampf; D^{14}: 0,9404; unlöslich in Wasser; n^{15}: 1,4740 (BL., *C. r.* **124**, 625). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit unterhalb 0° Isolauronolsäure (BL., *Bl.* [4] **5**, 29). Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu 1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3^1)]-cyclopenten-(2), durch stark überschüssiges Natrium und Alkohol zu 1.1.2-Trimethyl-3-[äthylol-(3^1)]-cyclopentan reduziert (BL., *A. ch.* [7] **18**, 248, 251).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen (aus Petroläther). F: 65°; Kp_{25}: 144—145°; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (BL., *C. r.* **124**, 625; *A. ch.* [7] **18**, 244).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (BLANC, *C. r.* **124**, 625; *Bl.* [3] **19**, 704; *A. ch.* [7] **18**, 247).

33. ***Keton*** $C_{10}H_{16}O$, vielleicht ***1.5-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexen-(1)*** $CH_3\cdot CO\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Acetylchlorid auf Isolaurolen (Bd. V, S. 74) in Gegenwart von $AlCl_3$ und Chloroform, neben 1.1.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopenten-(2) (BLANC, *Bl.* [4] **5**, 28). — Kp: 210°.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Prismen. F: 106°; schwer löslich in Petroläther (BLANC, *Bl.* [4] **5**, 28).

34. ***Isocampher, Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **6** II, 26; RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 163; SPICA, *G.* **31** II, 286[1]). — *B.* Man trägt Camphernitrimin (S. 116) (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 36) oder Fenchonnitrimin (S. 98) oder dessen durch alkoh. Ammoniak entstehendes Isomerisationsprodukt („Isopernitrosofenchon") (R., *G.* **26** II, 509) in eiskalte konz. Schwefelsäure ein und gießt auf Eis. — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 216°; Kp_{20-30}: 95—105° (A., R.); Kp_{33}: 115—117° (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 2816). D^{21}: 0,9191 (M., T.). n_D: 1,4798 (M., T.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (Chromsäure oder Salpetersäure) entsteht α-Isopropyl-glutarsäure (A., R.; vgl. R., *R. A. L.* [5] **9** I, 161). Die Reduktion des Isocamphers mit Natrium und Alkohol liefert Tetrahydroisocampher $C_{10}H_{20}O$ (Bd. VI, S. 45) (A., R.). Isocampher wird von Alkalien leicht verharzt (A., R.). Verbindet sich mit NOCl (A., R.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (A., R.). Liefert mit Benzaldehyd in alkal. Lösung kein Kondensationsprodukt (A., R.). — Semicarbazon. Krystalle (aus Benzol). F: ca. 215°; sehr wenig löslich in Benzol (A., R.).

Nitrosochlorid $(C_{10}H_{16}O_2NCl)_x$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetylchlorid in ein eiskaltes Gemisch aus 4 g Isocampher und 3 g Isoamylnitrit (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II. 38). — Krystalle. Schmilzt bei 120—121° unter Gasentwicklung.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther). F: 106° (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 38). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol ein Amin $C_{10}H_{21}N$ (Syst. No. 1594) (SPICA, *G.* **31** II, 287).

35. ***Pinolon*** $C_{10}H_{16}O$ [2]). *B.* Entsteht neben Pinolol (Bd. VI, S. 67) beim Kochen von 20 g Pinoltribromid (Bd. VI, S. 28) mit 80 ccm Eisessig, 25 ccm Wasser und 15 g Zinkstaub (WALLACH, *A.* **281**, 155; W., STIEHL, *B.* **28**, 2710). Durch Reduktion von Isopinoldibromid (Bd. VI, S. 65) mit Zinkstaub in Eisessig (W., ST., SIEVERTS, *A.* **306**, 275). — Nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Kp: 214—217°; D: 0,916; n_D^{20}: 1,46603 (W., ST.; W., ST., SIE.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_{15}: 150°; liefert bei der Reduktion ein Amin $C_{10}H_{19}N$ (Syst. No. 1595) (W., ST., *B.* **28**, 2710; W., ST., SIE., *A.* **306**, 277).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 158° (W., ST.; W., ST., SIE.).

36. ***1.1-Tetramethylen-cyclohexanon-(2), Cyclopentanon-Pinakolin*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1.1'-Dioxy-dicyclopentyl (Bd. VI, S. 753) mit verdünnter Schwefelsäure (MEISER, *B.* **32**, 2055). — Intensiv nach Pfefferminz riechendes Öl. $Kp_{19,5}$: 105—108°; Kp_{760}: 225—227° (geringe Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Entfärbt Brom und $KMnO_4$. Salpetersäure oxydiert zu Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(1).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Sechsseitige Blättchen und Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 55—60°; sehr leicht löslich in organischen Mitteln (MEISER, *B.* **32**, 2055).

37. ***Bicyclo-[0.4.4]-decanon-(2), 1-Keto-naphthalin-dekahydrid, α-Naphthanon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Dekahydro-α-naphthol (Bd. VI, S. 67) mit CrO_3 in Eisessig (LEROUX, *C. r.* **144**, 981; *A. ch.* [8] **21**, 522). — Prismatische Tafeln (aus Petroläther). F: 32°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert eine unbeständige Verbindung mit Natriumdisulfit. — Riecht ausgeprägt mentholartig.

---

[1]) Die Konstitution wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WALLACH (*A.* **392**, 74) aufgeklärt.

[2]) Die Konstitution des Pinolons wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WALLACH (*A.* **384**, 193) aufgeklärt.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165°; sublimiert von 100° ab in langen Nadeln; leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol (L.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: ca. 230°; schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform (L.).

38. ***Bicyclo-[0.4.4]-decanon-(3), 2-Keto-naphthalin-dekahydrid, β-Naphthanon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad | \qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Dekahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 67) mit CrO_3 in Eisessiglösung (Leroux, *C. r.* **141**, 46; *A. ch.* [8] **21**, 525). — Farblose Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 110°; Kp: 240°. D^0: 0,988; D^{16}: 0,979. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. n_D^{16}: 1,4834. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Prismen (aus Petroläther). F: 76°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther (L., *C. r.* **141**, 47; *A. ch.* [8] **21**, 526).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther (L., *C. r.* **141**, 47; *A. ch.* [8] **21**, 527).

39. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(2), Caron*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. Diastereoisomere Formen des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanons-(2), welche nach der Strukturformel möglich erscheinen, sind nicht bekannt; die geometrische Konfiguration der unter a) bis c) aufgeführten Isomeren ist die gleiche.

a) ***Rechtsdrehendes Caron*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$ (genetisch verknüpft mit d-Carvon). *B.* Beim Eintragen einer ätherischen Lösung von Dihydrocarvonhydrobromid (aus linksdrehendem Dihydrocarvon) (S. 35) in abgekühltes alkoholisches Kali (Baeyer, *B.* **27**, 1919). Aus linksdrehendem Dihydrocarvonhydrochlorid (erhältlich aus linksdrehendem Dihydrocarvon) (S. 35) durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge (Kondakow, Gorbunow, *J. pr.* [2] **56**, 256). — Nach Campher und Pfefferminze, wie Eucarvon riechendes Öl. Siedet bei ca. 210° (unter Übergang in Carvenon) (Baey.); Kp_{15}: 99—100° (Brühl, *B.* **32**, 1225), 101—102° (K., G.). D_4^{20}: 0,9567 (Baey., Br., *B.* **28**, 639; Br.); D_{21}^{21}: 0,9575 (K., G.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Rimini, *G.* **39** II, 190. $n_\alpha^{18,3}$: 1,47597; $n_D^{18,3}$: 1,47877; $n_\gamma^{18,3}$: 1,49122 (Br.); n_D^{21}: 1,47664 (K., G.). $[\alpha]_D$: +173,8° (Baey., Br.); $[\alpha]_D$ in 10%iger alkoh. Lösung: +174,36° (K., G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1429,8 Cal. (Stohmann; vgl. Br., *B.* **32**, 1228). — Caron geht bei längerem Kochen unter gewöhnlichem Druck in inakt. Carvenon (S. 78) über (Baeyer, *B.* **27**, 1920). Ist in alkoh. Lösung gegen $KMnO_4$ sehr beständig; in wäßr. Suspension wird es selbst bei 50° nur sehr langsam angegriffen (Baey.; vgl. K., G., *J. pr.* [2] **56**, 257). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei Wasserbadtemperatur entstehen cis- und trans-Caronsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC \\ | \\ HO_2C\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ (Baey., Ipatjew, *B.* **29**, 2797). Caron wird durch Natrium und feuchten Äther zu akt. Tetrahydrocarveol reduziert (Baey., *B.* **28**, 1601). Versetzt man Caron in äther. Lösung mit Natrium und Amylformiat und kocht das Natriumsalz der entstandenen Oxymethylenverbindung mit Wasser, so entsteht akt. Tetrahydrocarvon (S. 34) (Baey., *B.* **28**, 1600). Caron liefert mit verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol akt. p-Menthanol-(8)-on-(2) (Baey., *B.* **29**, 16). Wird durch kalte konz. Schwefelsäure zu Carvenon isomerisiert (Rimini, *G.* **39** II, 199). Mit überschüssigem Eisessig-Bromwasserstoff entsteht Dihydrocarvonhydrobromid (Baey., *B.* **27**, 1920). Addiert in Chloroformlösung Brom unter Bildung öliger Produkte (Baey., *B.* **27**, 1921). Liefert, mit Amylnitrit und Acetylchlorid versetzt, Bisnitrosocaron $(C_{10}H_{15}O_2N)_2$ (s. u.) (Baey., *B.* **28**, 652). Caron verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (Baey., *B.* **27**, 1920). — Schicksal des Carons im tierischen Organismus: Rimini, *R. A. L.* [5] **10** I, 435; *G.* **39** II, 188.

Aktives Bisnitrosocaron $C_{20}H_{30}O_4N_2 = N_2O_2\left[\begin{matrix} -(CH_3)C\cdot CO\cdot CH \\ | \qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2\right]_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (Baeyer, *B.* **28**, 652). Zur Konstitution vgl. Piloty, *B.* **35**, 3090; Wieland, *A.* **329**, 244. — *B.* Beim Eintragen von 40 Tropfen Acetylchlorid in ein Gemisch aus 20 g rechtsdrehendem Caron und 15 g Isoamylnitrit unter Kühlung (Baeyer, *B.* **28**, 641). — Tafeln. Zersetzt sich bei 112—118° unter Grünfärbung und Gasentwicklung (B., *B.* **28**, 641). Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther (B., *B.* **28**, 641). — Sehr beständig gegen Alkalien (B., *B.* **28**, 642). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht neben Bisnitrincaron (S. 92) akt. Caron in erheblicher Menge (B., *B.* **28**, 645). Zerfällt mit alkoholischer Salzsäure bei 0° in Caronbisnitrosylsäure

$C_{10}H_{16}O_3N_2$ (Syst. No. 2221) und akt. 1.8-Dichlor-p-menthanon-(2) (B., *B.* **28**, 1596). Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure entsteht akt. 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (B., *B.* **28**, 1597).

Bisnitrincaron $C_{20}H_{32}O_2N_2$. *B.* Bei 3-stdg. Schütteln von 4 g Bisnitrosocaron mit 30 g Alkohol und **100** 3%igem Natriumamalgam bei höchstens 25° (B., *B.* **28**, 644). — Blätter (aus Äther + Ligroin); Tafeln (aus heißem Ligroin). F: 120—130°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin, leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren unter Zers.

Oxim des rechtsdrehenden Carons $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}OH$. Öl (BAEYER, *B.* **27**, 3485). Kp_{12}: 130—132° (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, *J. pr.* [2] **68**, 112). D^{20}: 1,018 (K., SCH.). n_D^{20}: 1,47955 (K., SCH.). $[\alpha]_D^{20}$: —255,65° (K., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Carylamin $C_{10}H_{19}N$ (B.).

Semicarbazon des rechtsdrehenden Carons $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Nadeln und Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 167—169°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (BAEYER, *B.* **27**, 1920, 1923; **28**, 641).

b) ***Linksdrehendes Caron*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$ (genetisch verknüpft mit l-Carvon). *B.* Analog der rechtsdrehenden Verbindung (BAEYER, *B.* **28**, 640). — Gleicht ganz dem Antipoden. $[\alpha]_D$: —169,5°.

Oxim des linksdrehenden Carons $C_{10}H_{17}OH = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}OH$. Flüssig (B., *B.* **28**, 640).

Semicarbazon des linksdrehenden Carons $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Nadeln und Prismen. F: 167—169°; leicht löslich in Alkohol (B., *B.* **28**, 641).

c) ***Inaktives Caron*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$.

Inakt. Bisnitrosocaron $C_{20}H_{30}O_4N_2 = N_2O_2\left[\begin{matrix}-(CH_3)C{\cdot}CO\cdot CH \\ H_2C{\cdot}CH_2{\cdot}CH\end{matrix}{>}C(CH_3)_2\right]$. Tafeln (aus Chloroform + Methylalkohol). Schmilzt gegen 145° unter Zersetzung; schwerer löslich als die akt. Verbindung (BAEYER, *B.* **28**, 642). — Mit alkoholischer Salzsäure entsteht inakt. 1.8-Dichlor-p-menthanon-(2), mit Eisessig-Bromwasserstoff inakt. 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (B., *B.* **28**, 1597).

Oxim des inakt. Carons $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}OH$. *B.* Durch Vermischen der akt. Verbindungen (B., *B.* **28**, 640). — Prismen. F: 77—79°.

Semicarbazon des inakt. Carons $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Prismen. F: 178°; sehr wenig löslich (B., *B.* **28**, 641).

40. ***4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), β-Dihydro-umbellulon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}H_2C-CO-C{\cdot}CH(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_3{\cdot}HC-CH-CH_2\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. TUTIN, *Soc.* **89**, 1110; SEMMLER, *B.* **40**, 5022; **41**, 3994. — *B.* Aus Dihydroumbellulol (Bd. VI, S. 68) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (SEMMLER, *B.* **40**, 5019; vgl. TUTIN, *Soc.* **89**, 1118). — Kp: 204—209° (T.). Kp_{10}: 83—87°; D^{20}: 0,928; n_D: 1,45862; α_D —30° 30′ (l = 100 mm) (S., *B.* **40**, 5019). Kp_{10}: 84—86°; D^{20}: 0,925; n_D: 1,4616; α_D: —30° (l = 100 mm) (S., *B.* **41**, 3992). — Durch Einw. von Natrium und Isoamylformiat erhält man Oxymethylendihydroumbellulon (Syst. No. 668) (S., *B.* **40**, 5020). Dihydroumbellulon liefert mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Alkohol Benzaldihydroumbellulon (S., *B.* **41**, 3992). — Das Oxim zeigt Kp_{25}: 130° (T.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 155—156° (TUTIN, *Soc.* **89**, 1119).

41. ***α-Dihydroumbellulon*** $C_{10}H_{16}O$ s. S. 137.

42. ***4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Thujon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}OC-CH_2-C{\cdot}CH(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_3{\cdot}HC-CH-CH_2\end{matrix}$. Existiert in 2 diastereoisomeren, als α- und β-Thujon bezeichneten Formen; α-Thujon ist in seiner linksdrehenden, β-Thujon in seiner rechtsdrehenden Form bekannt.

a) ***α-Thujon*** $C_{10}H_{16}O = \begin{matrix}OC-CH_2-C{\cdot}CH(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_3{\cdot}HC-CH-CH_2\end{matrix}$. *V.* Im Öl von Thuja occidentalis L. (Thujaöl) (neben etwas β-Thujon) (WALLACH, *A.* **272**, 101; SEMMLER, *B.* **25**, 3351; WALLACH, BÖCKER, *A.* **336**, 258, 264; vgl. JAHNS, *Ar.* **221**, 748) und von Thuja plicata SCHIMMEL & Co., Ber. April **1909**, 87; *C.* **1909** I, 1566). Neben β-Thujon im Salbeiöl (Salvia officinalis L.) (SE., *B.* **25**, 3351; W., B.) und im Wermutöl (Artemisia Absinthium L.) (W., B.). Findet sich auch im Öl von Artemisia Barrelieri Bess. (SCH. & Co., Ber. Okt. **1894**, 51; vgl. W., *A.* **286**, 92; W., B.). — *Darst.* Man verwandelt die Fraktion 200—204° des Thujaöls

in das Semicarbazon und zerlegt dieses mit Phthalsäureanhydrid (W., B., *A.* **336**, 263). — Erfrischend riechende Flüssigkeit. Kp: 200—201°; D: 0,912; n_D^{22}: 1,4503; $[\alpha]_D$: —10,23° (W., B.). — α-Thujon wandelt sich beim Erwärmen mit alkoh. Kali teilweise in β-Thujon (s. u.) um (W., B., *A.* **336**, 252). Organische Säuren verändern das Keton in der Kälte kaum, siedende Ameisensäure invertiert langsam (W., B.). Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure entsteht zunächst β-Thujon, dann Isothujon (S. 88) (s. auch unten) (W., B.). Beim Erhitzen von α-Thujon auf höhere Temp. entstehen Carvacrol und Carvotanaceton (W., *A.* **286**, 109). α-Thujon wird von $KMnO_4$ bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur zu rechtsdrehender α-Thujaketonsäure $H_2C\langle{}^{CH\cdot CO\cdot CH_3}_{C(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ oxydiert (W., B.); in der Wärme entsteht daneben durch den bindungsverschiebenden Einfluß des Alkalis β-Thujaketonsäure (Bd. III, S. 740) (W., *A.* **272**, 112; **275**, 164; vgl. Se., *B.* **25**, 3347; W., Terpene und Campher 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 21, 502, 509). Beim Kochen von α-Thujon mit $FeCl_3$ und verd. Essigsäure entsteht Carvacrol (W., *A.* **286**, 108). α-Thujon wird von Natrium in Alkohol zu Thujylalkohol $C_{10}H_{18}O$ (Bd. VI, S. 68) reduziert (W., *A.* **272**, 109). Durch Erhitzen von α-Thujon mit Ammoniumformiat und Verseifung der entstehenden Formylverbindung wird Thujylamin $C_{10}H_{19}N$ erhalten (W., *A.* **272**, 109). α-Thujon wird von verd. kalter Schwefelsäure schwer angegriffen (W., *A.* **360**, 97); beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Isothujon (W., *A.* **286**, 101) und etwas Cymol (Wallach, Fritzsche, *A.* **336**, 274). Beim Erhitzen von α-Thujon, das mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf 120—200° bildet sich neben Isothujon reichlich Cymol (W., *A.* **323**, 372). Brom reagiert mit α-Thujon in Ligroin unter Bildung von 2.3.4-Tribrom-p-menthen-(2)-on-(6) („Thujontribromid") (W., *A.* **275**, 179) und flüssigen Produkten (W., *A.* **286**, 110). α-Thujon verbindet sich mit $NaHSO_3$, aber langsamer als β-Thujon, zu einer krystallisierten Verbindung (W., *A.* **286**, 92). Liefert mit Isoamylformiat und Natrium in Äther Oxymethylenthujon (Syst. No. 668) (W., *B.* **28**, 33; *A.* **329**, 125). — α-Thujon wird im Tierkörper in Thujonhydratglykuronsäure (s. u.) verwandelt (Fromm, Hildebrandt, *H.* **33**, 579; vgl. H., *A. Pth.* **45**, 119; *C.* **1901 I**, 53). Pharmakologische Wirkung: H., *A. Pth.* **48**, 455; vgl. auch Jürss bei Schimmel & Co., Ber. Okt. **1903**, 139.

Thujonhydratglykuronsäure $C_{16}H_{26}O_8$. *V.* Im Harn nach Verfütterung von α-Thujon (Hildebrandt, *A. Pth.* **45**, 119; *C.* **1901 I**, 53; Fromm, H., *H.* **33**, 594). — Kaliumsalz $KC_{16}H_{25}O_8$. Weiße Krystalle. F: 240° (H.). Rechtsdrehend (H.). Liefert bei der Spaltung mit starker Salzsäure einen Kohlenwasserstoff (Kp: 170—180°) (F., H.). — Basisches Bleisalz $Pb(C_{16}H_{25}O_8)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (H., *H.* **36**, 453).

[α-Thujon]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Thujon und salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von unzureichenden Mengen $NaHCO_3$ in Alkohol bei Wasserbadtemperatur (Wallach, Böcker, *A.* **336**, 266). — Flüssig. $[\alpha]_D^{19}$: —29,25° (in Äther; p = 33,76) (W., B.). — Beim Erwärmen mit Alkohol und 50%iger Schwefelsäure entsteht Carvacrylamin (Semmler, *B.* **25**, 3352).

[α-Thujon]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Krystallisierte Form. *B.* Aus α-Thujon und salzsaurem Semicarbazid in alkoh.-wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Wallach, Böcker, *A.* **336**, 251, 260). — Prismen (aus Methylalkohol). Rhombisch bisphenoidisch (Böcker, Weigel; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 682). F: 186—188°. D^{25}: 1,12. Schwer löslich in kaltem Äther und Methylalkohol. $[\alpha]_D^{22}$: + 59,83° (in Methylalkohol; p = 4,99).

b) Amorphe Form. *B.* Findet sich in den Mutterlaugen des krystallisierten Semicarbazons; scheidet sich zunächst ölig aus und erstarrt dann amorph. (W., B.). — Schmilzt meist zwischen 100° und 110°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20}$: + 53,71° (in Methylalkohol; p = 3,7235). — Ist weit leichter hydrolytisch spaltbar als die krystallisierte Form.

b) ***β-Thujon, Tanaceton*** $C_{10}H_{16}O$ = OC—CH_2—C·$CH(CH_3)_2$ / CH_3·HC—CH—CH_2 (Ringschluß: OC mit HC, C mit CH und CH_2). *V.* Im Rainfarnöl (Tanacetum vulgare L.) (Bruylants, *B.* **11**, 449; Semmler, *B.* **25**, 3343; Wallach, Böcker, *A.* **336**, 258), dessen Hauptbestandteil es bildet. Neben α-Thujon im Salbeiöl (Salvia officinalis L.) (S., *B.* **25**, 3351; Schimmel & Co., Ber. Okt. **1894**, 51; W., B.), im Wermutöl (Artemisia Absinthium L.) (S., *B.* **25**, 3351; W., B.; vgl. Charabot, *C. r.* **130**, 923; *A. ch.* [7] **21**, 259) und im Öl von Artemisia Barrelieri Bess. (Sch. & Co.; vgl. Wallach, *A.* **286**, 92; W., B.). In geringer Menge neben α-Thujon im Thujaöl (Thuja occidentalis L.) (W., B., *A.* **336**, 264). Findet sich höchstwahrscheinlich auch im Scheihöl (botanische Herkunft unbekannt) (Jeancard, Satie, *Bl.* [3] **31**, 480). — *B.* Aus α-Thujon durch Erwärmen mit alkoh. Kali (Wallach, Böcker, *A.* **336**, 252). Durch Erhitzen von Sabinol mit Zinkstaub (Semmler, *B.* **33**, 1462). — *Darst.* Aus Rainfarnöl durch Schütteln mit Natriumdisulfit (Semmler, *B.* **25**, 3343) oder besser Ammoniumdisulfit (Schimmel & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 480),

Behandeln der krystallinisch abgeschiedenen Disulfitverbindung mit Sodalösung und Destillation mit Wasserdampf.

Flüssigkeit von erfrischendem mentholartigem Geruch. Kp: 200—201° (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 506), 203° (SEMMLER, *B.* **27**, 895); Kp_{13}: 84° (HALLER, *C. r.* **140**, 1627), 84,5° (S., *B.* **25**, 3343). D_4^{15}: 0,9206 (H.); $D_4^{17,6}$: 0,9182; D_4^{20}: 0,9162 (BRÜHL, *B.* **32**, 1224); D^{20}: 0,9126 (S., *B.* **25**, 3344), 0,916 (W., Terpene u. Campher, S. 506). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 532. n_D: 1,4495 (S., *B.* **25**, 3343); $n_\alpha^{17,6}$: 1,44986; $n_D^{17,6}$: 1,45220; $n_\gamma^{17,6}$: 1,46279 (BR.); n_D^{20}: 1,4507 (W., Terpene und Campher, S. 506). α_D: + 68° (l = 100 mm) (S., *B.* **27**, 897); $[\alpha]_D$: + 74,30 (H.); $[\alpha]_D^{21}$: + 76,16° (in Äther; p = 27,28) (WALLACH, BÖCKER, *A.* **336**, 267).

β-Thujon geht beim Erwärmen mit alkoh. Kali teilweise in α-Thujon über (WALLACH, BÖCKER, *A.* **336**, 268; vgl. auch HALLER, *C. r.* **140**, 1627). Beim Erhitzen auf 280° entsteht Carvotanaceton (SEMMLER, *B.* **27**, 895). Wird von $KMnO_4$ bei einer 0° nicht übersteigenden Temp. zu rechtsdrehender α-Thujaketonsäure $H_2C\langle{}^{CH\cdot CO\cdot CH_3}_{C(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ oxydiert (W., B.); in der Wärme entsteht daneben unter dem bindungsverschiebenden Einfluß des Alkalis β-Thujaketonsäure (Bd. III, S. 740) (SEMMLER, *B.* **25**, 3347; vgl. W., *A.* **272**, 112; **275**, 164; TIEMANN, SEMMLER, *B.* **30**, 429; W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 21, 502, 509). Brom und Natronlauge oxydieren zu Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$ (s. u.) (S., *B.* **25**, 3346). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht Thujylalkohol $C_{10}H_{18}O$ (Bd. VI, S. 68) (S., *B.* **25**, 3344; vgl. BRUYLANTS, *B.* **11**, 451). Beim Eintragen von β-Thujon in konz. Schwefelsäure bei 0° entsteht Isothujon (HALLER, *C. r.* **140**, 1628). β-Thujon liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Isothujon (WALLACH, *A.* **286**, 103) und Cymol (WALLACH, FRITZSCHE, *A.* **336**, 274). Gibt bei der Behandlung mit Jod, P_2O_5, P_2S_5 oder $ZnCl_2$ Cymol (BRUYLANTS). Durch Einw. von Brom auf β-Thujon in Ligroin entsteht 2.3.4-Tribrom-p-menthen-(2)-on-(6) („Thujontribromid") (W., *A.* **275**, 179). β-Thujon addiert in Eisessiglösung nicht HCl, wohl aber HBr (KONDAKOW, *Ch. Z.* **26**, 723). Verhalten von β-Thujon gegen PCl_5: BRUYLANTS. Liefert eine krystallisierte Verbindung mit $NaHSO_3$ (BRUYLANTS; SEMMLER, *B.* **25**, 3343). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu Benzaltanaceton (S., *B.* **36**, 4367). — Zur pharmakologischen Wirkung vgl. JÜRSS bei SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1903**, 139.

Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$. *B.* Beim Schütteln von 60 Tln. β-Thujon mit einer Lösung von 186 Tln. Brom in 2500 Tln. 4%iger Natronlauge (SEMMLER, *B.* **25**, 3346; vgl. auch HAARMANN & REIMER, D. R. P. 69426; *Frdl.* **3**, 887). — Nadeln. Kp_{15}: 113,5°. — $AgC_9H_{13}O_2$. Niederschlag.

[β-Thujon]-oxim, Tanacetonoxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Triboluminescente (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60) Prismen. F: 51,5° (SEMMLER, *B.* **25**, 3344), 54—55° (WALLACH, *A.* **286**, 159; W., BÖCKER, *A.* **336**, 267). Kp_{20}: 135—136° (S.). $[\alpha]_D^{11}$: + 105,1° (in Methylalkohol; p = 4,914) (W., B.); $[\alpha]_D$: + 108,46° (in Alkohol; c = 21,79) (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 2277). — [β-Thujon]-oxim wird von Natrium in Alkohol zu Thujylamin reduziert (SEMMLER, *B.* **25**, 3345). Beim Erwärmen mit Alkohol und 50%iger Schwefelsäure entsteht Carvacrylamin (S., *B.* **25**, 3352; D. R. P. 69327; *Frdl.* **3**, 886; vgl. TIEMANN, *B.* **30**, 325). Bei der Behandlung von [β-Thujon]-oxim mit $ZnCl_2$ (W., *A.* **279**, 384) oder P_2O_5 (W., *A.* **286**, 95) wird gleichfalls Carvacrylamin gebildet. Beim Behandeln von [β-Thujon]-oxim mit konz. Schwefelsäure bei 50—60° entsteht das Oxim des Isothujons (W., *A.* **286**, 95). Durch Erhitzen mit PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser wird [β-Thujon]-oxim in Thujonisoxim $C_{10}H_{17}ON$ (Syst. No. 3180) verwandelt (W., *A.* **277**, 159; **286**, 94).

Pernitrosoverbindung aus [β-Thujon]-oxim $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* Man fügt zu einer ätherischen Lösung des [β-Thujon]-oxims (s. o.), die mit einer konz. wäßr. Lösung von $NaNO_2$ versetzt ist, allmählich unter starker Kühlung verdünnte Schwefelsäure (RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 211; *G.* **30** I, 600; **39** II, 196). — Nicht rein erhalten. Flüssig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung roter Dämpfe; liefert durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Alkali unter N_2O-Entwicklung β-Thujon zurück; bildet mit Hydroxylamin [β-Thujon]-oxim; gibt mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat das Semicarbazon des β-Thujons (R., *R. A. L.* [5] **9** I, 212; *G.* **30** I, 603). Liefert mit konz. Schwefelsäure Stickoxydul und Isothujon (R., *G.* **39** II, 197).

[β-Thujon]-semicarbazon, Tanacetonsemicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Thujon und Semicarbazid in alkoh. Lösung (WALLACH, BÖCKER, *A.* **336**, 253; vgl. RIMINI, *R. A. L.* [5] **9** I, 212).

a) Hexagonale Form. *B.* Bei schnellem Abkühlen einer warmen Lösung des Semicarbazons in Methylalkohol auf 0° (W., B., *A.* **336**, 253, 267). — Hexagonal trapezoedrisch (BÖCKER, WEIGEL; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 683). F: 174—175°; D^{25}: 1,08; $[\alpha]_D^{15}$: + 218,04° (in Methylalkohol; p = 6,069) (WA., B.). Wird beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur

bald trübe; verwandelt sich in Berührung mit überschüssigem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur allmählich in die rhombische Form.

b) Rhombische Form. B. s. o. — Rhombisch bisphenoidisch (BÖCKER, WEIGEL; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 683). F: 170—172°; D^{25}: 1,11 (WA., B.). Wird bei längerem Abkühlen auf 0° trübe (WA., B.).

43. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(3), Pinocamphon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Die Strukturformel des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) läßt diastereoisomere Formen als möglich erscheinen. Ob die geometrische Konfiguration der unter a) und b) aufgeführten beiden Pinocamphone die gleiche ist, ist nicht bekannt.

OC—CH(CH₃)—CH | CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂ [1]

a) ***Linksdrehendes Pinocamphon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. *V.* Im Ysopöl (Hyssopus officinalis L.) zu etwa 45% (SCHIMMEL & Co., *C.* **1908** I, 1840; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). — Riecht campher- und thujonartig. Kp_{752}: 212—213°; D^{15}: 0,9662; n_D^{20}: 1,47421; α_D: —13° 42′ (l = 100 mm) und darüber (G., K.; SCH. & Co.). — Wird durch $KMnO_4$-Lösung zu l-Pinonsäure vom Schmelzpunkt 69,5—70,5° oxydiert; daneben entsteht eine bei 189—190° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (SCH. & Co.; G., K.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht linksdrehendes Pinocampheol (Bd. VI, S. 69) (SCH. & Co.; G., K.). Liefert mit Brom in Eisessig Dibrompinocamphon (G., K.). Ist sehr beständig gegen verd. Schwefelsäure, zeigt dabei aber eine Zunahme des Drehungsvermögens (G., K.). Liefert mit Benzaldehyd eine ölige Benzylidenverbindung (SCH. & Co.; G., K.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Farbloses Öl, das allmählich teilweise krystallisiert. Kp_4: 105—110° (GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Hochschmelzende Form. F: 228—229°; schwer löslich in Alkohol (GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158).

b) Niedrigschmelzende Form. F: ca. 182—183°; in Alkohol leichter löslich als die hochschmelzende Form (G., K.).

Dibrompinocamphon $C_{10}H_{14}OBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf linksdrehendes Pinocamphon in Eisessig (SCHIMMEL & Co., *C.* **1908** I, 1840; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). — Krystalle (aus Alkohol, Petroläther oder Essigester). F: 93—94° (SCH. & Co.; G., K.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (G., K.). $[\alpha]_D^{21}$: —49,24° (in Äther; p = 13,74°) (G., K.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren dunkel und zersetzt sich schließlich vollständig (G., K.). Wird durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig wieder in linksdrehendes Pinocamphon übergeführt (SCH. & Co.; G., K.).

b) ***Inaktives Pinocamphon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. *B.* Eine Lösung von 5 g inakt. Nitrosopinen (S. 160) in 40 ccm Eisessig wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und dann mit viel Zinkstaub versetzt und nach Verlauf der ersten Reaktion 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (WALLACH, *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 287). Aus inakt. Pinennitrolamin (s. nebenstehende Formel) bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (LEACH, *Soc.* **91**, 9). — Terpentinartig riechendes Öl. Kp: 211—213° (W.); Kp_{12}: 87° (W., ENGELBRECHT, *A.* **346**, 236). D^{21}: 0,959 (W.). n_D^{21}: 1,47273 (W., *A.* **300**, 288). — Entfärbt $KMnO_4$ in der Kälte nicht (W.). Wird durch 1%ige $KMnO_4$-Lösung oder durch CrO_3 in Eisessig auf dem Wasserbade zu dl-Pinonsäure und einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (F: 186—187°) oxydiert (W., E.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Pinocampheol (Bd. VI, S. 70) (W.). Wird durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren sowie mehrstündiges Erwärmen mit Schwefelsäure (1:3) nicht verändert (W., E.).

HO·N:C·C(CH₃)(NH₂)·CH | CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. Große Platten. F: 86—87° (W., *C.* **1898** I, 574; *A.* **300**, 288). Flüchtig mit Wasserdampf (W., *A.* **300**, 288). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Pinocamphylamin (Syst. No. 1595) (W., *A.* **313**, 367). Beim Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure, glatter beim Behandeln mit P_2O_5 erhält man Pinocamphonitril $C_{10}H_{15}N$ (Syst. No. 894) (W., *A.* **313**, 368).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 208° (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 236).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Formel durch RUZICKA, TREBLER (*Helv. chim. Acta* **4**, 666) weiter begründet worden.

Dibrompinocamphon $C_{10}H_{14}OBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf inaktives Pinocamphon (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 236). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118° bis 119°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

44. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *Ch. Z.* **29**, 1913; BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **146**, 180; WALLACH, *A.* **369**, 63, 93.

$H_2C-C(CH_3)-CO$
CH_2
$H_2C-CH——C(CH_3)_2$

a) ***Rechtsdrehendes 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), d-Fenchon,*** gewöhnlich ***Fenchon*** schlechthin genannt, $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* Im Bitterfenchelöl (WALLACH, HARTMANN, *A.* **259**, 325; vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. April **1890**, 20; WIENHAUS, Dissertation [Göttingen 1907], S. 7). Im Öl von Lavandula dentata (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1908**, 58; *Gildem.-Hoffm.* **3**, 481). — Ein Fenchon von unbestimmtem optischem Verhalten findet sich im Öl von Thuja plicata (BRANDEL, DEWEY, *C.* **1908** II, 948).

$H_2C-C(CH_3)-CO$
CH_2
$H_2C-CH——C(CH_3)_2$

B. d-Fenchon entsteht aus Dl-Fenchylalkohol durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure (WALLACH, *A.* **263**, 146) oder mit Dichromat und H_2SO_4 (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 297; BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2701). — Zur *Isolierung von Fenchon aus Fenchelöl* erhitzt man die zwischen 190° und 195° übergehende Ölfraktion mit 3 Tln. konz. Salpetersäure, bis die entweichenden, anfangs braunroten Dämpfe eine helle Farbe angenommen haben, gießt nach dem Erkalten in Wasser und destilliert das mit Natronlauge gewaschene Öl mit Wasserdampf (WALL., *A.* **263**, 130). Das so gereinigte Fenchon enthält noch geringe, durch HNO_3 nicht eliminierbare Mengen d-Campher; um diese abzuscheiden, behandelt man es in alkoh. Lösung 2 Tage bei gewöhnlicher Temp. mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat und destilliert dann mit Wasserdampf den Alkohol und das nicht angegriffene Fenchon ab, das gewöhnlich schon nach einmaliger Behandlung campherfrei ist (WALL., *A.* **353**, 215. 217; **369**, 65). Völlig reines Fenchon erhält man, wenn man das durch Umkrystallisation gereinigte Semicarbazon (S. 99) mittels verd. Säuren spaltet (WALL., *A.* **353**, 218).

Physikalische Eigenschaften. d-Fenchon ist ein nach Campher riechendes Öl, das beim Abkühlen in Kältemischung zu Krystallen erstarrt. F: 5—6° (WALL., *A.* **263**, 131). Kp: 192—193° (WALL., *A.* **263**, 131; **362**, 195 Anm.), 192,5° (korr.) (RIMINI, OLIVARI, *R. A. L.* [5] **16** I, 667; *G.* **37** II, 228). D^{18}: 0,948 (WALL., *A.* **362**, 195 Anm.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 531. Molekulare Siedepunktserhöhung: 59,4 (R., O., *R. A. L.* [5] **16** I, 665; *G.* **37** II, 227). n_D^{18}: 1,46355 (WALL., *A.* **362**, 195 Anm.). $[\alpha]_D^{18}$: +62,76° (ohne Lösungsmittel), +68,43° (in Alkohol, p = 13,76) (WALL., *A.* **362**, 195 Anm.); für c = 8 beträgt $[\alpha]_D^{20}$: +51,8° (in Chloroform), +51,2° (in Essigester), +50° (in Äther), +52° in (Aceton), +60° (in Methylalkohol) (WALDEN, *B.* **38**, 400). d-Fenchon ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822).

Chemisches Verhalten. Fenchon ist unzersetzt löslich in kalter rauchender Salpetersäure, durch Wasser wieder fällbar und wird erst bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure angegriffen (WALL., *A.* **263**, 133). Bei 6-tägigem Erhitzen mit überschüssiger konz. Salpetersäure bleiben ca. 50% des Ketons unangegriffen; als Reaktionsprodukte treten auf: α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Hauptprodukt), Dimethylmalonsäure, Isocamphoronsäure, Isobuttersäure, Essigsäure und ein öliges Nitrofenchon (S. 99) (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 708). Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,075—1,100) auf 120—130° im geschlossenen Rohr führt zur Bildung geringer Mengen eines sekundären und eines tertiären (?) Nitrofenchons (KONOWALOW, Ж. **35**, 953; *C.* **1904** I, 282). $KMnO_4$ oxydiert in warmer wäßr. Lösung langsam zu Dimethylmalonsäure, Oxalsäure und Essigsäure (WALL., *A.* **263**, 134). Durch Erhitzen von d-Fenchon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 210—215° im geschlossenen Rohr entsteht dasselbe Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ („Tetrahydrofenchen") wie aus Dl-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 70) (WALL., *A.* **284**, 326). Beim Erwärmen mit Natrium und Alkohol (WALL., *A.* **263**, 143) oder Amylalkohol (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 276) wird d-Fenchon zu Dl-Fenchylalkohol reduziert. Mit Natrium reagiert Fenchon für sich oder in Gegenwart indifferenter Verdünnungsmittel (Toluol, Äther) langsamer und schwieriger als Campher (WALL., *A.* **284**, 327 Anm.; WALL., WIENHAUS, *A.* **369**, 65; vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 4593). Erhitzt man d-Fenchon in Toluol-Lösung unter Luftabschluß mit Natrium auf 110—115° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man neben anderen Produkten rechtsdrehendes Fenchopinakon (Bd. VI, S. 953) und Fenchylalkohol, während bei Einw. des Metalles in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff im wesentlichen ein hochmolekulares, gefärbte Alkalisalze lieferndes Produkt und geringe Mengen Fencholsäure (Syst. No. 893) entstehen (WALL., WI., *A.* **369**, 65). Gleichzeitige Einw. von Natrium und CO_2 auf Fenchon in siedendem Äther führt zur Bildung von α- und β-Fenchocarbonsäure (Syst. No.

1054), Fenchylalkohol, einer Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$ oder $C_{20}H_{32}O_2$ (S. 98) und neutralen öligen Produkten (WALL., *A.* **284**, 321; **300**, 294; WALL., v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 273). Beim Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid und Alkohol auf 100—150° entsteht ein Produkt, das bei der Destillation Thiofenchon und Thiofenchylalkohol liefert (RIMINI, *G.*, **39** II, 203). Mit Brom liefert Fenchon in kaltem Ligroin (WALL., *A.* **259**, 326) oder ohne Verdünnungsmittel (WALL., *A.* **263**, 132) ein krystallisierendes, rotes, sublimierbares Additionsprodukt, das in geschlossenem Gefäß haltbar ist (WALL., *A.* **284**, 342), an der Luft zerfließt und mit Alkalien Fenchon regeneriert (WALL., *A.* **259**, 326). Durch längeres Erhitzen von d-Fenchon mit 2 Gewichtsteilen Brom in geschlossenem Rohr auf Wasserbadtemperatur und Fraktionieren des Reaktionsproduktes im Vakuum erhält man ein rechtsdrehendes Brom-d-fenchon (CZERNY, *B.* **33**, 2291; SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 434), während man bei ca. 2-stdg. Erhitzen von d-Fenchon mit allmählich zugesetztem Brom auf 140—150° unter Rückfluß neben anderen Produkten ein in alkoh. Lösung schwach linksdrehendes Brom-d-fenchon erhält (BALBIANO, *G.* **30** II, 385). Die Einw. von Brom auf eine Lösung von Fenchon in PCl_3 führt zu einem hellgelben, öligen Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}Br_3$ („Tribromfenchan") (CZERNY, *B.* **33**, 2293). Überläßt man Fenchon mehrere Wochen der Einw. von PCl_5 bei 35—40°, zersetzt mit Eiswasser und behandelt das entstandene Öl mit Sodalösung, so geht „Chlorfenchenphosphonsäure" (s. u.) als Natriumsalz in Lösung, während ein Gemisch von „α-" und „β-Chlorfenchenhydrochlorid" (Bd. V, S. 105) zurückbleibt (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* **73**, 704; vgl. *Soc.* **71**, 1157). Fenchon reagiert nicht mit Alkalidisulfitlösung, dagegen leicht mit Hydroxylamin unter Bildung des Oxims (WALL., *A.* **263**, 135). Fenchon ist in kalter konz. Salzsäure ziemlich löslich und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung wieder aus (WALL., *A.* **263**, 133). In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich anscheinend unter Bildung einer losen Additionsverbindung und wird durch Wasser wieder abgeschieden (WALL., *A.* **263**, 133); beim Erwärmen mit 5 Vol. konz. Schwefelsäure auf ca. 80° entsteht unter lebhafter Schwefeldioxydentwicklung 3.4-Dimethyl-acetophenon (Syst. No. 640) (MARSH, *Soc.* **75**, 1058). Beim Erhitzen von Fenchon mit 3 Gewichtsteilen P_2O_5 auf 115° bis 130° erhält man m-Cymol (WALL., *A.* **275**, 158). 24-stdg. Erhitzen von d-Fenchon mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge festen Kaliumhydroxyds auf 220—240° in geschlossenem Gefäß ergibt d-Fencholsäure (Syst. No. 893) neben geringen Mengen einer isomeren Säure (WALLACH, WIENHAUS, *A.* **369**, 72). Fenchon liefert Additionsverbindungen mit Phenolen und mit Chloral (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 603). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220—230° entsteht linksdrehendes Formyl-d-fenchylamin (Syst. No. 1595) (WALL., *A.* **263**, 140; WALL., GRIEPENKERL, *A.* **269**, 358). Fenchon liefert mit Amylformiat und Natrium kein Oxymethylenderivat (WALL., *B.* **28**, 34). Mit Semicarbazid reagiert Fenchon sehr langsam unter Bildung des Semicarbazons (WALL., *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 211). Mit Phenylhydrazin reagiert es nicht (WALL., *A.* **263**, 135). Fenchon bildet mit Arylmagnesiumbromiden in Äther und Kohlenwasserstoffen unlösliche Additionsprodukte, die mit Wasser Fenchon und Arylwasserstoff regenerieren, bei längerem Kochen mit viel Lösungsmittel aber in die Magnesiumderivate des entsprechenden tertiären Arylfenchols übergehen; mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht direkt das Magnesiumderivat des tertiären Benzylfenchols (Bd. VI, S. 592) (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1611). Fenchon vermag Nitrocellulose zu lösen und bildet mit $^1/_2$ Teil derselben eine gelatineartige Verbindung (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 603).

Biochemisches Verhalten. Nach Verfütterung von d-Fenchon an Hunde enthält der Harn eine Fenchonglykuronsäure, die beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in ein Oxyfenchon (Syst. No. 740) und d-Glykuronsäure gespalten wird (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 244; *G.* **39** II, 189). Über das sonstige physiologische Verhalten des d-Fenchons vgl. ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 549.

Additionelle Verbindungen des d-Fenchons.

Verbindung mit Chloral. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten (TARDY, *Bl.* [3] **27**, 605). — Krystallmasse. Schmilzt bei 25—30°. α: +1,5° (in 10%iger alkoholischer Lösung, l = 5 cm).

Verbindung mit Phenol. *B.* Aus molekularen, zuvor einzeln auf 60° erwärmten Mengen der Komponenten (T., *Bl.* [3] **27**, 603). — Flüssig. α: +26,14° (l = 5 cm). Dissoziiert in Lösungsmitteln mit zunehmender Verdünnung.

Verbindung mit Thymol. Flüssig. α: +19,20° (l = 5 cm) (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit α-Naphthol. Weiße Nadeln. F: 51° (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit β-Naphthol. Prismen. F: 57° (T., *Bl.* [3] **27**, 604).

Verbindung mit Eugenol. Flüssig. α: +17,40° (l = 5 cm) (T., *Bl.* [3] **27**, 605).

Umwandlungsprodukte des d-Fenchons, deren Konstitution nicht bekannt ist.

„Chlorfenchenphosphonsäure" $C_{10}H_{16}O_3ClP = C_{10}H_{14}Cl(PO_3H_2)$. *B.* Entsteht neben „α-" und „β-Chlorfenchenhydrochlorid" (Bd. V, S. 105), wenn man 50 g d-Fenchon mehrere Wochen mit 200 g PCl_5 stehen läßt und dann das Reaktionsgemisch mit Eiswasser

behandelt (Gardner, Cockburn, *Soc.* **71**, 1157; **73**, 704). — Weiße Blättchen (aus Aceton). F: 196°; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol; $[\alpha]_D$: $+7°56'$ (in Alkohol); zweibasisch (G., C., *Soc.* **71**, 1158). — Durch Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Chlorbromfenchen (Bd. V, S. 165) (G., C., *Soc.* **73**, 707). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol mit Äther) (G., C., *Soc.* **71**, 1157). — $PbC_{10}H_{14}O_3ClP$. Unlöslich in Wasser (G., C., *Soc.* **71**, 1158).

Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$ oder $C_{20}H_{32}O_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium und CO_2 auf d-Fenchon in siedendem Äther (Wallach, v. Westphalen, *A.* **315**, 273). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. — Spaltet bei der Destillation im Vakuum Fenchon ab unter Bildung einer durchsichtigen, glasartigen, nicht krystallisierenden Masse.

Funktionelle Derivate des d-Fenchons.

```
H2C—C(CH3)—C:NH
 |    |      |
 |   CH2     |
 |    |      |
H2C—CH————C(CH3)2
```

[d-Fenchon]-imid, „Fenchimin" $C_{10}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht neben „Pernitrosofenchon" (s. u.) durch Einw. von salpetriger Säure auf [d-Fenchon]-oxim in Äther; es liefert in wäßr. Lösung mit Alkalien die freie Base (Mahla, Tiemann, *B.* **29**, 2818). Aus „Pernitrosofenchon" mit alkoh. Kalilauge (M., T.) oder mit 25%igem wäßr. Ammoniak (Mahla, *B.* **34**, 3777). — Flüssig. Kp_{15}: 83°; $D^{11,5}$: 0,9322; n_D^{17}: 1,47809; $\alpha_D^{19,5}$: +76,3° (l = 10 cm) (M.). — Leitet man bei ca. 105° Luft 36—48 Stdn. durch [d-Fenchon]-imid, so erhält man das Nitril der Dihydrofencholensäure a (Syst. No. 893) und ein linksdrehendes Oxydihydrofencholensäurenitril (Syst. No. 1053) (M.). — $C_{10}H_{17}N + HCl$. Nadeln (M., T.). F: 278°; leicht löslich in absol. Alkohol, durch Äther fällbar (M.). Zersetzt sich bei 8-stdg. Erhitzen auf 180° unter Bildung eines Cymols (M.). — Nitrat. F: 152°; leicht löslich in Wasser (M., T.). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 202° (M.).

[d-Fenchon]-methylimid $C_{11}H_{19}N = C_{10}H_{16}{:}N \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus [d-Fenchon]-imid und CH_3I in Äther (M., *B.* **34**, 3778). — $C_{11}H_{19}N + HI$. Krystalle.

[d-Fenchon]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}{:}N \cdot OH$. *Darst.* Man kocht ein Gemisch von 20 g Hydroxylaminhydrochlorid in 150 ccm Methylalkohol und 20 g d-Fenchon in 50 ccm Methylalkohol mit 30 g gepulvertem Kaliumcarbonat 6 Stdn. unter Rückfluß (Wallach, v. Westphalen, *A.* **315**, 278 Anm.; vgl. Wall., *A.* **263**, 136; **272**, 104). Man erhitzt 70 g d-Fenchon in 300 ccm gewöhnlichem Alkohol mit 50 g Hydroxylaminhydrochlorid und 140 g festem Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad und setzt nach mehrstündigem Kochen noch zweimal je 25 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu (Rimini, *G.* **26** II, 502; vgl. Cockburn, *Soc.* **75**, 503). — Nädelchen (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester), krystallisiert gut aus einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (Wall., v. We.). Monoklin sphenoidisch (Jander, *A.* **259**, 327; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 713). Schmilzt bei 163° (Mahla, Tiemann, *B.* **29**, 2818), 165° (Ri.); erweicht bei langsamem Erhitzen zwischen 150° und 160°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 164—165° (Wall., *A.* **263**, 136). Destilliert bei raschem Erhitzen gegen 240° unter geringer Zersetzung; sublimiert leicht beim Erwärmen; flüchtig mit Wasserdampf (Wall., *A.* **263**, 136). D: 1,117 (Wall., *A.* **286**, 140). $[\alpha]_D^{14,5}$: +52,61° (in Essigester, p = 2,72) (Wall., Binz, *A.* **276**, 318). — Unlöslich in Natronlauge (Wall., *A.* **263**, 136). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure erhält man ein Gemisch von α-Fencholensäure-nitril (Hauptprodukt) mit β-Fencholensäure-nitril (Syst. No. 894) (Cockburn, *Soc.* **75**, 501; Wall., v. We., *A.* **315**, 278; vgl. Wall., Hartmann, *A.* **259**, 328; Wall., *A.* **263**, 137). Das letztere wird reichlich beim Kochen des Oxims mit Kaliumdisulfatlösung gebildet (Wall., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 547. Bei der Einw. von salpetriger Säure auf [d-Fenchon]-oxim entstehen „Pernitrosofenchon" und das Nitrat des [d-Fenchon]-imids (M., T.; vgl. Ri.). — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. F: 118—119°; Alkohol spaltet in [d-Fenchon]-oxim und HCl (Wall., H.).

Pernitrosoverbindung aus d-Fenchon, Fenchon-nitrimin, „Pernitrosofenchon" $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* Neben dem Nitrat des [d-Fenchon]-imids durch Einw. von salpetriger Säure auf [d-Fenchon]-oxim in Äther; man verdunstet die vom ausgeschiedenen Nitrat des [d-Fenchon]-imids abfiltrierte äther. Lösung (Mahla, Tiemann, *B.* **29**, 2818; vgl. Rimini, *G.* **26** II, 505). — Weiße Schuppen (aus absol. Alkohol). F: 66—67° (R., *G.* **26** II, 505), 58° (M., T.). Verpufft beim Erhitzen; sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther (R., *G.* **26** II, 505). — Mit Jodwasserstoffsäure entsteht Fenchon (M., T.). Reagiert mit eiskalter konz. Schwefelsäure unter stürmischer Entwicklung von Stickoxydul; beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Eis scheidet sich Isocampher (S. 90) ab (R., *G.* **26** II, 509). Liefert mit 25%igem wäßr. Ammoniak (M., *B.* **34**, 3777) oder mit alkoh. Kalilauge (M., T.) [d-Fenchon]-imid; erhitzt man mit konz. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickoxydulentwicklung und destilliert dann mit Dampf, so geht Fenchon über (R., *G.* **26** II, 506). Kaltes alkoh. Ammoniak verwandelt „Pernitrosofenchon" in „Isopernitrosofenchon" (S. 99) (R., *G.* **26** II, 507). Erhitzen mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid führt zu Thio-d-fenchon

(R., *G.* **39** II, 209). Beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in wäßr. Alkohol entsteht [d-Fenchon]-oxim (R., *G.* **26** II, 508). Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol ergibt in der Kälte „Isopernitrosofenchon", in der Hitze [d-Fenchon]-semicarbazon neben wenig „Isopernitrosofenchon" (R., *R. A. L.* [5] **9** I, 213; *G.* **30** I, 603). Einw. von Phenylhydrazin: R., *G.* **39** II, 195.

„Isopernitrosofenchon" $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* Aus „Pernitrosofenchon" mit kaltem alkoh. Ammoniak (Rimini, *G.* **26** II, 507), oder mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in kaltem Alkohol (R., *R. A. L.* [5] **9** I, 212); *G.* **30** I, 603). — Weiße Tafeln (aus Petroläther). Rhombisch (Boeris, *G.* **26** II, 507; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 713). F: 88°; verpufft beim Erhitzen (R., *G.* **26** II, 507). — Läßt sich durch Eintragen in eiskalte konz. Schwefelsäure und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Eis in Isocampher (S. 90) überführen (R., *G.* **26** II, 510).

[d-Fenchon]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrwöchigen Stehen von 10 g d-Fenchon in 50 ccm Alkohol mit 10 g Semicarbazid-hydrochlorid und 10 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser (Wallach, *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 212). Neben etwas Isopernitrosofenchon durch Erwärmen von Pernitrosofenchon in Alkohol mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat (Rimini, *R. A. L.* [5] **9** I, 213; *G.* **30** I, 604). — Dicke Prismen (aus verd. Alkohol). Sintert von ca. 174° ab. F: 182—183° (W.), 186—187° (R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, merklich löslich in siedendem Wasser (W.). $[\alpha]_D^{20}$: +47,04° (in Methylalkohol, p = 8,108) (W.). — Wird durch Säuren leicht in die Komponenten gespalten (W.).

Substitutionsprodukte des d-Fenchons.

x-Brom-d-fenchon $C_{10}H_{15}OBr$. Die Einheitlichkeit der Präparate ist fraglich.

a) Präparate von Czerny. *B.* Neben anderen Produkten durch 20—24-stdg. Erwärmen von d-Fenchon mit 2 Gewichtsteilen Brom im geschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur (Czerny, *B.* **33**, 2291; Semmler, Bartelt, *B.* **40**, 434). — Farbloses, schwach campherähnlich riechendes Öl. Kp_{10}: 125—130° (S., B.); Kp_{18}: 131—134° (Cz.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (Cz.). D^{12}: 1,348 (Cz.); D^{22}: 1,3005 (S., B.). n_D: 1,51013 (Cz.), 1,50605 (S., B.). α_D: +11,6° (l = 10 cm) (Cz.), +10° bis +12°, wechselnd (l = 10 cm) (S., B.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Fenchon zurück (Cz.). Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit Silberoxyd in Aceton auf 130—140° unter Druck nicht angegriffen (Cz.). Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit konz. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht γ-Fencholensäure (S., B.; vgl. Cz.). Gibt weder ein Oxim noch ein Semicarbazon (Cz.).

b) Präparat von Balbiano. *B.* Neben anderen Produkten durch ca. 2-stdg. Erhitzen von d-Fenchon mit allmählich zugesetztem Brom auf 140—150° unter Rückfluß (Balbiano, *G.* **30** II, 385). — Gelbliches, campherähnlich riechendes Öl. Kp_2: 107°; Kp_{14}: 120°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von HBr. D_{15}^{15}: 1,328. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: —6,8° (in absol. Alkohol, c = 13,968). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung, mit CrO_3 in Eisessig oder mit Caroscher Säure wird keine Dimethylmalonsäure gebildet. Durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure in Alkohol entsteht Fenchon.

Tert. Nitro-d-fenchon (?) $C_{10}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von d-Fenchon mit verd. Salpetersäure (D: 1,075 bis 1,1) im geschlossenen Gefäß auf 120—130° entstehen geringe Mengen eines tertiären Nitrofenchons (?) neben noch weniger sek. Nitrofenchon (s. u.) (Konowalow, Ж. **35**, 958; *C.* **1904** I, 282). — Schuppen (aus Petroläther bei raschem Verdunsten) oder Prismen (aus Petroläther bei langsamem Verdunsten). F: 96,5—97,5°. In Petroläther leichter löslich als die sek. Nitroverbindung. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen. — Mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht neben geringen Mengen eines basischen Produkts eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxyfenchon?; Öl, Kp: 258—260°, D_0^{25}: 1,0071, n_D^{25}: 1,4636; leicht löslich in Äther, schwer in Wasser).

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad\ CH_2 \quad\ | \qquad (?) \\ H_2C—C(NO_2)—C(CH_3)_2 \end{array}$$

x-Nitro-d-fenchon vom Schmelzpunkt 86—87°, sek. Nitro-d-fenchon $C_{10}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87°; schwer löslich in kaltem Petroläther, löslich in wäßr. Alkalien. — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht eine Base, deren Hydrochlorid leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther ist (K., Ж. **35**, 954; *C.* **1904** I, 282).

Öliges x-Nitro-d-fenchon $C_{10}H_{15}O_3N = O_2N\cdot C_{10}H_{15}O$. Einheitlichkeit fraglich. *B.* Neben anderen Produkten bei 6-tägigem Erwärmen von d-Fenchon mit konz. Salpetersäure (Gardner, Cockburn, *Soc.* **73**, 712). — Öl. Kp_{14}: 146—151°. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ entsteht eine Base, deren Hydrochlorid leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther ist.

Schwefelanalogon des d-Fenchons.

Thio-d-fenchon $C_{10}H_{16}S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren des öligen Produktes, welches beim Erhitzen von d-Fenchon mit Ammoniumhydrosulfid und Alkohol auf 100—150° entsteht (RIMINI, *G.* **39** II, 203). Durch Kochen von „Pernitroso-d-fenchon" mit Ammoniumhydrosulfid in Alkohol (R., *G.* **39** II, 209). — Rotes Öl. Schmilzt nach dem Erstarren bei 24°. Kp_{734}: 207—208°. — Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther entsteht Thiofenchylalkohol. Liefert mit Hydroxylamin [d-Fenchon]-oxim, mit Semicarbazid [d-Fenchon]-semicarbazon.

$H_2C—C(CH_3)—CS$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

b) ***Linksdrehendes 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), l-Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* In Thujaöl (Thuja occidentalis) (WALLACH, *A.* **272**, 102; vgl. JAHNS, *Ar.* **221**, 751). Vorkommen eines Fenchons von unbestimmtem optischem Verhalten s. bei d-Fenchon, S. 96. — *B.* Durch Oxydation von Ld-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 71) mit HNO_3 (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **126**, 756). — *Zur Isolierung von l-Fenchon aus Thujaöl* schüttelt man 130 g der bei 190—200° siedenden Ölfraktion mit einer Lösung von 390 g $KMnO_4$ in 5 l Wasser, destilliert im Dampfstrom, kocht je 20 ccm der übergegangenen Schicht 1 Stunde lang mit 80 g konz. Salpetersäure und destilliert im Dampfstrom (W., *A.* **272**, 102). — Das so gereinigte l-Fenchon enthält noch geringe Mengen l-Campher, von denen es mit Semicarbazid (s. bei d-Fenchon, S. 96) befreit werden kann (W., *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 215). — F: + 5° (W., *A.* **272**, 103), +8,5° (B., L.). Kp: 192—194° (W., *A.* **272**, 103), 193° (B., L.). D^0: 0,962 (B., L.); D^{20}: 0,948 (W., *A.* **272**, 103). n_D: 1,46355 (W., *A.* **272**, 103). $[\alpha]_D^{15}$: ca. —64° (B., L.); $[\alpha]_D^{22}$: —66,94° (in Alkohol, p = 14,36) (W., *A.* **272**, 103). — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Ld-Fenchylalkohol (W., *A.* **272**, 104).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

[l-Fenchon]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. *B.* Aus l-Fenchon in Alkohol mit Hydroxylaminhydrochlorid in heißer konz. wäßr. Lösung und gepulvertem K_2CO_3 (WALLACH, *A.* **272**, 104). — Prismen (aus Äther). Monoklin (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **126**, 757). F: 161° (W.), 161—163° (B., L.). $[\alpha]_D^{11}$: —47,09° (in Alkohol, p = 2,894) (W., VIRCK, *A.* **362**. 199). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol rechtsdrehendes Fenchylamin (Syst. No. 1595) (W.).

[l-Fenchon]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von l-Fenchon mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 211). — Dicke Prismen (aus verd. Alkohol). Sintert von ca. 174° ab, schmilzt bei 182—183°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, merklich löslich in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{11}$: —46,88° bezw. —46,82° (in Methylalkohol, p = 5,506 bezw. 7,937).

c) ***Inaktives 1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), dl-Fenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Mengen d- und l-Fenchon (BOUCHARDAT, LAFONT, *C. r.* **126**, 757; vgl. WALLACH, *A.* **272**, 107). — Flüssig. F: —18° bis —16° (B., L.).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

dl-Fenchon-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. *B.* Aus [d-Fenchon]-oxim und [l-Fenchon]-oxim in Äther (W., *A.* **272**, 107). — Krystalle. F: 158—160° (W., *A.* **272**, 108), 154—156° (B., L., *C. r.* **126**, 757). D: 1,142 (W., *A.* **286**, 140).

dl-Fenchon-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Vereinigung der aktiven Komponenten (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 211). — Krystallisiert weniger gut als die aktiven Komponenten. F: 172—173°.

45. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6), Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 549, 569.

$OC—C(CH_3)—CH_2$ / CH_2 / $H_2C—CH——C(CH_3)_2$

a) ***Linksdrehendes Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. Sterische Konfiguration des Kohlenstoffskeletts dem d-Fenchon entsprechend. — *B.* Aus linksdrehendem Isofenchylalkohol (Bd. VI, S. 72) mit Dichromat und H_2SO_4 (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 303) oder in essigsaurer Lösung mit CrO_3 und H_2SO_4 auf dem Wasserbad (WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 194). — Campherähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt in Kohlendioxyd-Äther-Mischung zu einer amorphen campherähnlichen Masse (W., V., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 194). Kp: 201° (W., V.); 193—194° (B., H.). D^{15}: 0,950 (B., H.); $D^{18,5}$: 0,943 (W., V.).

n_D^{15}: 1,46189 (B., H.); $n_D^{18,5}$: 1,4621 (W., V.). α_D: $-8^0 25'$ (l = 10 cm) (B., H.), $-9^0 35'$ (l = 10 cm) (W., V.). — Wird beim Erwärmen mit $KMnO_4$ in wäßr.-alkal. Lösung zu linksdrehender Isofenchocamphersäure (Syst. No. 966) oxydiert (W., V.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Kp_8: 83—84° (Schmelzpunkt des sauren Phthalsäureesters: 110—111°) (B., H.). Durch Einw. von Brom wird linksdrehendes Bromisofenchon gebildet (W., V.). Liefert mit Hydroxylamin das Oxim (B., H.). Bei 24-stdg. Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 220—240° im geschlossenen Gefäß entsteht Isofencholsäure (Syst. No. 893) neben geringen Mengen einer flüssigen, anscheinend isomeren Säure (W., HOMBERGER, *A.* **369**, 97). Reagiert mit Semicarbazid leicht unter Bildung des Semicarbazons (W., V.).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. *B.* Aus linksdrehendem Isofenchon und Hydroxylamin (BERTRAM, HELLE, *J. pr.* [2] **61**, 304). — Prismen (aus Alkohol). F: 82° (B., H.; WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 195).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehendem Isofenchon in essigsaurer Lösung mit essigsaurem Semicarbazid (W., V., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **362**, 194). — Nädelchen. F: 221—222°. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{15}$: $-8{,}27^0$ (in Methylalkohol, p = 1,254).

x-Brom-isofenchon $C_{10}H_{15}OBr$. *B.* Aus linksdrehendem Isofenchon und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (W., V., *A.* **362**, 195). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D^{15}$: $-164{,}1^0$ (in Alkohol, p = 2,42).

b) ***Rechtsdrehendes Isofenchon*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$. Sterische Konfiguration des Kohlenstoffskeletts dem l-Fenchon entsprechend. — *B.* Aus rechtsdrehendem Isofenchylalkohol (Bd. VI, S. 72) durch Oxydation mit Chromsäure (WALLACH, *C.* **1908** I, 2167; *A.* **357**, 56; **363**, 4). — Nach Campher und zugleich etwas nach Menthon riechendes Öl. Kp: ca. 200° (W., *A.* **363**, 4). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht rechtsdrehende Isofenchocamphersäure (W., *A.* **363**, 4).

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$. F: 82° (W., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **363**, 4).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 220—221°; ziemlich löslich in Alkohol; rechtsdrehend (W., *C.* **1908** I, 2167; *A.* **357**, 57; **363**, 4).

x-Brom-isofenchon $C_{10}H_{15}OBr$. *B.* Aus rechtsdrehendem Isofenchon und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 195, 200). — F: 56—57°.

c) Derivate des ***inaktiven Isofenchons*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$.

Oxim $C_{10}H_{17}ON = C_{10}H_{16}:N\cdot OH$ *B.* Durch Mischen der aktiven Komponenten (WALLACH, VIRCK, *A.* **362**, 200). — F: 133°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Mischen der aktiven Komponenten (W., V., *A.* **362**, 200). — F: 223—224°.

Inaktives x-Brom-isofenchon $C_{10}H_{15}OBr$. *B.* Durch Mischen der aktiven Komponenten (W., V., *A.* **362**, 200). — F: 46—47°.

46. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Camphanon-(2), Campher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung s. S. 117.

$$\begin{array}{lll} H_2C - & C(CH_3) & - CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C - & CH & - CH_2 \end{array}$$

Campher gehört (in seiner rechtsdrehenden Form) zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen. Über seine ältere Geschichte vgl. SEMMLER, Die äther. Öle, Bd. III [Leipzig 1906], S. 337; COBLENTZ, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26**, 382. Geschichtliches über die Erkenntnis der Konstitution des Camphers, Übersicht der früher aufgestellten Campherformeln s. bei O. ASCHAN, Die Konstitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate [Braunschweig 1903].

Campher existiert in einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer inaktiven Form. Zur Stereochemie der Campherformel vgl. SKRAUP, *B.* **35**, 3981; JACOBSON, *B.* **35**, 3986; BREDT, Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner Derivate, WÜLLNER-Festschrift [Leipzig 1905], S. 91.

a) ***Rechtsdrehendes 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), d-Campher, Japancampher, Laurineencampher,*** gewöhnlich ***Campher*** schlechthin genannt, $C_{10}H_{16}O$ =

$$\begin{array}{lll} H_2C - & C(CH_3) & - CO \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C - & CH & - CH_2 \end{array}$$

Vorkommen.

In Siam-Cardamomen-Öl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1897**, S. 10). In Maticoöl von Piper camphoriferum, vermutlich auch in solchem von Piper angustifolium

var. Ossanum (THOMS, *Ar.* **247**, 599, 603). In amerikanischem Wurmsamenöl (von Chenopodium ambrosioides) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1908**, S. 113). In Zimtwurzelöl (von Cinnamomum zeylanicum) (SCHI. & Co., Bericht vom Oktober **1892**, S. 46; PILGRIM, *C.* **1909** I, 534). Im äther. Öl der Wurzeln, Zweige, Blätter und des Holzes von Cinnamomum Camphora, bei älteren Bäumen auch auskrystallisiert in Spalten des Stammes (vgl. TSCHIRCH, SHIRASAWA, *Ar.* **240**, 257). In Sassafrasöl (FALTIN, *A.* **87**, 376; POWER, KLEBER, *C.* **1897** II, 42). In Apopinöl (?) (KEIMATSU, zitiert nach SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1903**, S. 10; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **2**, 529). In Rosmarinöl (LALLEMAND, *A. ch.* [3] **57**, 413; *A.* **114**, 197; HALLER, *C. r.* **108**, 1308). In Spiköl (BOUCHARDAT, *C. r.* **117**, 55; vgl. KANE, *J. pr.* [1] **15**, 163). Im Öl von Lavandula dentata (SCHI. & Co., Bericht vom Oktober **1905**, S. 40· vgl. *Gildem.-Hoffm.* **3**, 480). In Salbeiöl (von Salvia officinalis) (MUIR, *Soc.* **37**, 685; SCHI. & Co., Bericht vom Oktober **1907**, S. 82). In Réunion-Basilicumöl (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 179). Im Öl von Basilicum canum (SCHI. & Co., Bericht vom April **1908**, S. 123).

Bildung.

d-Campher entsteht durch trockne Destillation von d-homocamphersaurem Blei (HALLER, *C. r.* **122**, 448; *Bl.* [3] **15**, 324) oder Calcium (BREDT, ROSENBERG, *A.* **289**, 5). Durch mehrstündiges Erhitzen von d-Homocamphersäure mit Essigsäureanhydrid und Destillation des gebildeten d-Homocamphersäure-anhydrids unter gewöhnlichem Druck (BLANC, *C. r.* **144**, 1357; *Bl.* [4] **3**, 779). Aus d-Borneol durch Erhitzen mit mäßig konz. Salpetersäure (PELOUZE, *C. r.* **11**, 369; *A.* **40**, 328; DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 39); in gleicher Weise aus linksdrehendem (d-) Isoborneol (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 29; HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 421). Weitere Verfahren zur Oxydation von Borneol oder Isoborneol s. bei dl-Campher, S. **135**. In geringer Menge entsteht d-Campher neben d-Campholsäure und d-Isocampholsäure beim Erhitzen von d-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 250—280° (GUERBET, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 416). Entsteht in kleiner Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Amino-d-campher mit seinem Hydrochlorid auf 200—220° (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3665). Aus Di-[d-campher] (Syst. No. 672) bei der Einw. von Natrium in Toluollösung (ODDO, *R. A. L.* [5] **6**, I, 147; *G.* **27** I, 200). d-Campher wird erhalten, wenn man rechtsdrehendes „Oxycamphen" (Bd. VI, S. 100) in eiskalter konz. Schwefelsäure löst und die Lösung sofort auf Eis gießt (FORSTER, *Soc.* **79**, 652). d-Campher entsteht neben einem bei 79° schmelzenden Prod. beim Erhitzen von rechtsdrehendem „Aminocamphen" (Syst. No. 1596) mit Eisessig + Essigsäureanhydrid (FORSTER, *Soc.* **79**, 651). Bei längerem Erwärmen von Bernstein mit Salpetersäure entsteht neben anderen Produkten etwas Campher (DOEPPING, *A.* **49**, 353), der wahrscheinlich schwach rechts dreht (vgl. HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 403).

Darstellung.

Campher wird in China, Japan und auf Formosa durch Destillation des klein geschnittenen Holzes von Cinnamomum Camphora (Laurus Camphora) mit Wasserdampf gewonnen. Der Rohcampher enthält ein Öl (Campheröl) beigemengt, von dem man ihn durch Pressen befreit. Näheres über die Gewinnung des natürlichen Camphers s. bei *Gildem.-Hoffm.* **2**, 473; HESSE, ELLMER in ULLMANNS Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. **253**. Zur Entfernung unflüchtiger Verunreinigungen sublimiert man den von Wasser und Öl befreiten Rohcampher. Reinigung von Campher durch Auflösen in 65%iger Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser: HESSE, D. R. P. 164507; *C.* **1905** II, 1750. Über die Reinigungsverfahren für natürlichen Campher vgl. auch DROBEGG, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26**, 381; *C.* **1907** II, 106.

Physikalische Eigenschaften.

Riecht eigentümlich durchdringend und schmeckt brennend scharf, etwas bitter, hinterher kühlend (Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [1910], S. 94). Dünne Tafeln (durch langsame Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur) (JOHN, *A. ch.* [2] **31**, 332; DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [3] **56**, 219; *J.* **1859**, 508), flächenreiche Krystalle (aus Alkohol nach Zusatz von Natronseife) (TRAUBE, *Z. Kr.* **27**, 531) oder farnkrautähnliche Krystallaggregate (aus 50%igem Alkohol) (ROMIEU, *Mémoires de l'Académie Roy. des Sciences* **1756**, 444; FOERSTER, *B.* **23**, 2982). Krystallisiert aus Ligroin und anderen nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln in Pulverform (SCHMIDT, D. R. P. 87614, 92992; *Frdl.* **4**, 1309). Trigonal trapezoedrisch (DES CL.; TR.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 687). Dimorphie: TAMMANN, *Ph. Ch.* **25**, 475. F: 175° (LANDOLT, *A.* **189**, 333; BECKMANN, *A.* **250**, 353), 176,3—176,5° (FOERSTER, *B.* **23**, 2983), 177,7° (KUHARA, *Am.* **11**, 244), 178,4° (korr.) (HALLER, *C. r.* **105**, 229), 178,5—179° (korr.) (durch Sublimation im Vakuum bei 80° gereinigt) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 259). Erstarrungspunkt: 178,7° (korr.) (FOERSTER). Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck, Schmelzwärme: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 656. Kp: 204° (LANDOLT, *A.* **189**, 333; BECKMANN, *A.* **250**, 352), 205,3° (KUHARA);

Kp_{759}: 209,1° (korr.) (FOERSTER). Campher verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam (KUNSEMÜLLER, *Crells Annalen* **1789** I, 417) und sublimiert beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß in Täfelchen (JOHN, *A. ch.* [2] **31**, 332). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 253. Dampfdruck bei 0—80°: ALLEN, *Soc.* **77**, 413. Flüchtig mit Wasserdampf (BUCHNER, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **9**, 284). D_0^0: 1,000; D_5^5: 0,9998; D_9^9: 0,9992 (MUNCKE, *Berzelius' Jahresber.* **27**, 453; *Ar.* **98**, 328); $D^{205,3}$: 0,81 (KUHARA, *Am.* **11**, 246). D^{204}: 0,812 (GERNEZ, *Annales scientif. de l'École normale* **1**, 37).

Kleine Stückchen Campher rotieren lebhaft auf Wasser (ROMIEU, *Mémoires de l'Académie Roy. des Sciences* **1756**, 449); bringt man auf das Wasser eine Spur Fett oder Öl, so hört das Rotieren sofort auf (JOLY, BOISGIRAUD, *C. r.* **12**, 690). Literatur hierüber s. bei TOMLINSON, *Philos. Magazine* [4] **38**, 409. Campher löst sich in ca. 1000 Tln. Wasser (GIESE, *Gm.* **4**, 320; vgl. ISTRATI, ZAHARIA, *C. r.* **127**, 557; ZAH., *C.* **1899** II, 308). 100 Tle. Alkohol (D: 0,806) lösen bei 12° 120 Tle. Campher (DE SAUSSURE, *A. ch.* [2] **13**, 276). Campher ist leicht löslich in Äther (KARLS, *Ann. d. Physik* **10**, 608), Aceton (TROMMSDORFF, *Gm.* **4**, 323), Schwefelkohlenstoff (LAMPADIUS, *Gm.* **4**, 321), Benzol (MANSFIELD, *Soc.* **1**, 261), Cyanwasserstoff (KAHLENBERG, SCHLUNDT, *Journ. Physical Chem.* **6**, 450); er löst sich in weniger als dem gleichen Gewicht Methylalkohol (GMELIN, *Gm.* **4**, 323), in $^1/_3$ Tl. Choroform (T. SMITH, H. SMITH, *Journ. de Pharmacie et de Chimie* [3] **15**, 441), in $^1/_2$ Tl. Eisessig (PFAFF, *Gm.* **4**, 322). Bei 20° beträgt der Camphergehalt einer gesättigten Lösung in Ameisensäure ca. 64%, in Eisessig ca. 52,8%, in Propionsäure ca. 39% (VOGEL, Dissert. [Berlin 1892], S. 14, 18, 22). Lösungsmittel für Campher sind ferner flüssiges Stickstoffperoxyd, Schwefelchlorür, Thionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Arsentrichlorid (SCHLUNDT, *Journ. Physical Chem.* **7**, 195, 205, 206). Löslichkeit in verflüssigtem Ammoniak: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 464. 1 g Campher absorbiert bei 10° und 726 mm Druck 144 ccm trocknen Chlorwasserstoff unter Bildung einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei —4,2° krystallinisch erstarrt und beim Stehen an der Luft wieder Campher abscheidet (DE SAUSSURE, *A. ch.* [2] **13**, 276; SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 163; *C.* **1909** I, 1760). In konz. Salzsäure ist Campher leicht löslich (MARSH, HARTRIDGE, *Soc.* **73**, 853); die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab; 100 ccm der bei 0° gesättigten Lösung in Salzsäure (D^0: 1,211) enthalten über 40 g Campher (ISTRATI, ZAHARIA, *C. r.* **127**, 557; ZAH., *C.* **1899** II, 308). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt Campher aus (IST., ZAH.). Wie Chlorwasserstoff wird auch Schwefeldioxyd von Campher absorbiert unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz von Wasser wieder Campher abscheidet; 100 g Campher absorbieren bei 24° und 745 mm Druck 35,4 g SO_2, bei 24° und 524 mm 25,5 g, bei 20° und 730 mm 39,7 g, bei 15,5° und 744 mm 47,6 g, bei 10° und 720 mm 55,8 g, bei 4° und 720 mm 73,6 g SO_2 (BINEAU, *A. ch.* [3] **24**, 327), bei 0° und 725 mm Druck 88 g (308 Vol.) SO_2 (SCHULZE, *J. pr.* [2] **24**, 171). Leitet man Chlor in eine solche Lösung, so verbindet es sich mit dem SO_2 zu Sulfurylchlorid, während der Campher fast völlig unverändert bleibt (SCHULZE, *J. pr.* [2] **23**, 351; **24**, 172). Löslichkeit von Campher in verflüssigtem SO_2: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 478). Dichte einer Lösung von Campher in Toluol: HALLER, MULLER, *C. r.* **130**, 222. Erstarrungspunkte für Gemische von Campher mit Phenolen: LÉGER, *Bl.* [3] **4**, 725; CAILLE, *C. r.* **148**, 1458; mit Borneol: VANSTONE, *Soc.* **95**, 597. Die Löslichkeit von Mercurichlorid in Alkohol und in Äther wird durch Zusatz von Campher beträchtlich gesteigert (KARLS, *Ann. d. Physik* **10**, 608). Kryoskopisches Verhalten von Campher in Benzol und Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 717, 722; in Benzol: NOYES, *Ph. Ch.* **5**, 57; in Phenol und Stearinsäure: EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 501, 505. Mol. Siedepunktserhöhung: 58,5 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 512). Mol.-Refraktion und -Dispersion in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 317; in Benzol und Alkohol: KANNONIKOW, *J. pr.* [2] **31**, **333**, **344**, **348**; in Benzol, in Aceton und in Methylalkohol: ZOPPELLARI, *G.* **35** I, 357.

d-Campher dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht nur in Lösung nach rechts, sondern auch in krystallisiertem Zustand (α_D: +0,65° für 1 mm Plattendicke) (v. SEHERR-THOSS bei H. TRAUBE, *Z. Kr.* **23**, 583), in geschmolzenem Zustand ($[\alpha]^{204}_{Kalklicht}$: + 70,33°) (GERNEZ, *Annales scientif. de l'École normale* 1, 37) und in Dampfform ($[\alpha]^{220}_{Kalklicht}$: + 70,31°) (GERNEZ, *Annales scientif. de l'École normale* 1, 37; vgl. *C. r.* **58**, 1110). $[\alpha]^{20}_D$ in Methylalkohol: +40,07° (p = 7,08), +41,18° (p = 16,39), +42,90° (p = 32,71), +44,70° (p = 47,15), +46,72° (p = 60,74) (VOGEL, Dissertation [Berlin 1892], S. 41; vgl. LANDOLT, *A.* **189**, 333). $[\alpha]^{20}_D$ in Alkohol: +44,26° (p = 8,85), +44,33° (p = 15,28), +45,22° (p = 25,90), +46,77° (p = 41,45), +48,48° (p = 56,57) (VOGEL, Dissertat., S. 45; vgl. LANDOLT, *A.* **189**, 333; *B.* **21**, 204); +44,22° (p = 20) (BECKMANN, *A.* **250**, 352); +40,63° (c = 5), +41,45° (c = 10), +43,21° (c = 20), +46,64° (c = 40) (FOERSTER, *B.* **23**, 2983). $[\alpha]^{20}_D$ in Ameisensäure: +26,03° (p = 20,45), +29,85° (p = 34,38), +39,93° (p = 64,11) (VOGEL, Dissertat., S. 17). $[\alpha]^{20}_D$ in Eisessig: +40,9° (p = 1,13), +41,3° (p = 2,15), +42,33° (p = 3,98), +45,66° (p = 33,26) (WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 575); +44,02° (p = 15,88), +47,18° (p = 39,72), +50,80° (p = 65,25) (LANDOLT, *A.* **189**, 333); +43,36° (p = 8,51), +44,24° (p = 19,22), +46,60° (p = 34,35),

+49,37° (p = 52,75) (VOGEL, Dissertat., S. 21). $[\alpha]_D^{20}$ in Essigester: + 51,59° (p = 10,40), +52,15° (p = 32,74), +53,09° (p = 51,29) (RIMBACH, *Ph. Ch.* **9**, 701); +51,41° (p = 14,92), +52,28 (p = 34,55), +53,11 (p = 53,73 (LANDOLT, *A.* **189**, 333). $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol: + 39,20° (p = 1,97), + 39,90° (p = 3,14), + 40,07° (p = 5,37), + 44,20° (p = 34,91) (WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 572); + 41,52° (p = 10,28), + 43,13° (p = 21,49), + 47,93° (p = 52,74) (RIMBACH, *Ph. Ch.* **9**, 701); +42,95° (p = 24,32), +46,97° (p = 49,64), +49,24° (p = 63,13) (LANDOLT, *A.* **189**, 333); Drehung in Gemischen von Essigester und Benzol: RIMBACH, *Ph. Ch.* **9**, 702. $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform: + 41,7° (p = 1,15), +41,23 (p = 2,19), + 41,00° (p = 5,31), +45,76° (p = 35,27) (WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 573). $[\alpha]_D$ in Äthylenchlorid: +51,94° (p = 50,58), +52,68° (p = 67,18) (PERKIN, *Soc.* **81**, 310). $[\alpha]_D^{20}$ in Äthylenbromid: +60,1° (p = 1,00), +60,1° (p = 1,86), +58,83° (p = 3,87), +56,93° (p = 36,23) (WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 574). $[\alpha]_D^{20}$ in Schwefelkohlenstoff: +44,51° (p = 3,54), +46,26° (p = 18,46), +48,31° (p = 37,80), + 51,54° (p = 65,20) (SCHLUNDT, *Journ. Physical Chem.* **7**, 202; *C.* **1903** I, 1223). $[\alpha]_D^{20}$ in Dimethylanilin: +43,10° (p = 15,10), +46,26° (p = 36,04), +49,37° (p = 57,15) (LANDOLT, *A.* **189**, 333). Drehung von Lösungen in Schwefelchlorür, verflüssigtem Schwefeldioxyd und in Phosphortrichlorid bei verschiedenen Konzentrationen: SCHLUNDT, *Journ. Physical Chem.* **7**, 200; *C.* **1903** I, 1223. Rotationsdispersion in Alkohol: ARNDTSEN, *A. ch.* [3] **54**, 418; in Benzol, Chloroform, Äthylenbromid und Eisessig: WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 572. Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* **89**, 980; HARTLEY, *Soc.* **93**, 963; LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 815. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1402,2 Calorien (LUGININ, *C. r.* **107**, 1006; *A. ch.* [6] **18**, 381), bei konstantem Druck: 1414,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* **10**, 415), 1413,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 128). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **81**, 309.

Chemisches Verhalten.

Veränderung durch Hitze und Elektrizität. Campher zersetzt sich bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 350° zum geringen Teil (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 64), anscheinend unter Entwicklung von Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, SIEMIRADSKI, *B.* **39**, 65). Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 676.

Oxydation. Grenze der Brennbarkeit in einem abgeschlossenen Luftvolumen: PELET, JOMINI, *Bl.* [3] **27**, 1209. Campher löst sich in kalter konz. Salpetersäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus (LÉMERY, *Mémoires de l'Académie Roy. des Sciences* **1705**, 46); mit wasserfreier Salpetersäure liefert er je nach den angewandten Mengenverhältnissen die Additionsverbindungen $C_{10}H_{16}O + HNO_3$ und $2C_{10}H_{16}O + HNO_3$ (S. 109) (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 158; *C.* **1909** I, 1760; vgl. KACHLER, *A.* **159**, 283). Beim Erwärmen von d-Campher mit starker Salpetersäure erfolgt Oxydation, und zwar entstehen als Hauptprodukte (vgl. BREDT, *B.* **26**, 3047): d-Camphersäure (KOSEGARTEN, De camphora [Göttingen 1785]; *Crells Annalen* **1785** II, 367; BOUCHARDAT, *C. r.* **28**, 319), linksdrehende Camphansäure (Syst. No. 2619) (ROSER, *B.* **18**, 3112) und l-Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) (KACHLER, *A.* **159**, 286); Nebenprodukte der Reaktion sind: Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) (KACHLER, *A.* **191**, 148), β.β-Dinitro-α.α-dimethyl-buttersäure (?) (Bd. II. S. 337) (KULLHEM, *A.* **163**, 232; KACHLER, *A.* **191**, 173), Trimethylbernsteinsäure, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure (BREDT, *B.* **27**, 2093), Kohlendioxyd und etwas Cyanwasserstoff (KACHLER, *A.* **191**, 155). Bei längerem Erhitzen von Campher mit Chromsäuregemisch entstehen neben anderen Produkten Essigsäure, Camphoronsäure und Isocamphoronsäure (KACHLER, *B.* **13**, 487). Die Einw. von schwefelsaurer Kaliumpersulfatlösung auf d-Campher führt zur Bildung von linksdrehendem α-Campholid (Syst. No. 2460) und einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ (S. **111**) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3630; TAFEL, BUBLITZ, *B.* **38**, 3810). Wird Campher in Gegenwart von etwas Quecksilber mit konz. Schwefelsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt mit HNO_3 erhitzt, so entsteht Benzolpentacarbonsäure (SCHRÖTTER, WEITZENBÖCK, *M.* **29**, 396, 749). Kaliumpermanganat oxydiert Campher in neutraler Lösung selbst beim Kochen nur wenig, leicht dagegen in siedender alkal. Lösung unter Bildung von Camphersäure (GROSSER, *B.* **14**, 2507). Auch bei der Oxydation mit Ferricyankalium entsteht Camphersäure (ÉTARD, *C. r.* **130**, 570).

Reduktion. Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 200° entstehen Methyljodid, Isopropyljodid, höher siedende, bei der Destillation teilweise zerfallende Jodide, außerdem aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe (MARKOWNIKOW, GORBENKO, *B.* **30**, 1216). Über die beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure entstehenden Kohlenwasserstoffgemische vgl. auch WEYL, *B.* **1**, 96; BERTHELOT, *Bl.* [2] **11**, 104; *J.* **1869**, 334. Durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathoden entsteht Borneol (TAFEL, SCHMITZ, *Z. El. Ch.* **8**, 288). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, Kobalt oder Kupfer unterhalb 170° entsteht Borneol neben weniger Isoborneol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 213154;

C. **1909** II, 1025). Reduktion zu $C_{10}H_{18}O$ durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200°: IPATJEW, Ж. **38**, 81; C. **1906** II, 87. Durch Zinkstaubdestillation erhält man aus Campher neben anderen Produkten p-Xylol, Toluol und etwas Benzol (SCHRÖTTER, *B.* **13**, 1621). Reduziert man Campher in alkoholischer, amylalkoholischer oder phenolischer Lösung mit Natrium und zersetzt mit Wasser, so erhält man Gemische von d-Borneol (Hauptbestandteil) und linksdrehendem (d-)Isoborneol (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 35; vgl. JACKSON, MENKE, *Am.* **5**, 271). Natriumamalgam wirkt nur sehr langsam auf eine Lösung von Campher in Alkohol (JACKSON, *Am.* **6**, 407). Die Einw. von Natrium auf Campher in äther. Lösung führt zu einem im wesentlichen aus Campher-natrium, Borneol-natrium und Isoborneol-natrium bestehenden Gemisch („Natriumcampher"), aus dem man durch Zers. mit Wasser d-Campher, d-Borneol, linksdrehendes (d-)Isoborneol und geringe Mengen von linksdrehendem Campherpinakon (Bd. VI, S. 953) erhält (BECKMANN, D. R. P. 42458; *B.* **21** Ref., 321; **22**, 912; **27**, 2348; *J. pr.* [2] **55**, 35; *A.* **292**, 1). Die gleichen Hauptprodukte wie in äther. Lösung, aber im Verhältnis mehr Isoborneol-natrium, entstehen bei der Einw. von Natrium auf Campher in siedendem oder in kaltem Toluol oder in kaltem Petroläther (BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 37; vgl. BAUBIGNY, *Z.* **1866**, 408; **1867**, 71; *A. ch.* [4] **19**, 230). An Nebenprodukten sind (an Stelle von Campherpinakon) nach Einw. von überschüssigem Natrium auf Campher in siedendem Toluol und Zers. der Reaktionsprodukte mit Wasser erhalten: Dicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2$ (Syst. No. 673), Dicampher $C_{20}H_{30}O_2$ (Syst. No. 672), Camphenoncamphensäure $C_{20}H_{30}O_3$ (Syst. No. 1295), trans-β-Dicamphandisäure $C_{20}H_{32}O_4$ (Syst. No. 968) und α Dicamphandisäure-anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$ (Syst. No. 2478) (ODDO, *G.* **27** I, 203; **35** I, 14; *R. A. L.* [5] **6** I, 226; vgl. KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 494). Über das sonstige chemische Verhalten des Natriumcamphers s. S. 108. Behandelt man Campher in äther. Lösung mit Natrium unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, so scheiden sich aus der wäßr.-alkal. Lösung beim Stehen Borneol + Isoborneol (vgl. BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 37), dann beim Ansäuern Campher-carbonsäure (Syst. No. 1285) ab (BRÜHL, *B.* **24**, 3384). Läßt man Natriumamid auf Campher in heißem Benzol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd reagieren, zersetzt nach dem Erkalten mit Wasser und säuert die wäßr. Lösung an, so fällt Campher-carbonsäure aus (BRÜHL, *B.* **36**, 1306). Einw. von CO_2 auf Natriumcampher s. S. 109. Trägt man in eine siedende Petroleumlösung von Campher Kalium ein, bis sich dieses nicht mehr auflöst, preßt nach dem Abkühlen das ausgeschiedene weiße Reaktionsprodukt ab und trägt in Wasser ein, so erhält man neben Borneol Campholsäure (MALIN, *A.* **145**, 201). Durch Erhitzen von Campher mit festem Schwefelammonium und etwas Alkohol auf 150° im geschlossenen Rohr entsteht ein nicht trennbares Gemisch von Dibornyldisulfid und -trisulfid, das sich beim Erhitzen zum großen Teil in Thiocampher, Thioborneol, H_2S und Schwefel zersetzt (WUYTS, *B.* **36**, 865).

Einwirkung von Halogenen und anorganischen Halogenverbindungen. Chlor wird von Campher unter Bildung einer rechtsdrehenden Flüssigkeit aufgenommen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder unter Abscheidung von Campher Chlor entwickelt und in geschlossenem Gefäß im Sonnenlicht explodiert (DEVILLE, *A. ch.* [2] **75**, 58 Anm.). Bei 100° reagiert Chlor, besonders in Gegenwart von Jod, mit Campher unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung; wird dann die zähflüssig gewordene Masse durch wiederholtes Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod bis schließlich über 300° erschöpfend chloriert, so resultiert ein Gemisch von Hexachlorbenzol, Hexachloräthan und Kohlenstofftetrachlorid (RUOFF, *B.* **9**, 1499). Durch Einw. von Chlor auf ein Gemisch von Campher mit Alkohol (CAZENEUVE, *C. r.* **94**, 1530; *Bl.* [2] **38**, 9) oder mit Methylalkohol (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 593) entstehen zunächst nebeneinander α-Chlor-campher und α'-Chlor-campher; bei weiterer Einw. des Chlors in Alkohol wird α.α'-Dichlor-campher neben einem leichter löslichen Prod. von gleicher Zusammensetzung, aber fraglicher Einheitlichkeit gebildet (CAZ., *C. r.* **94**, 1360; *Bl.* [2] **38**, 8). Mit Brom liefert Campher, am besten in konz. Chloroformlösung (SWARTS, *J.* **1862**, 462; KELLER, *J.* **1880**, 726) die unbeständige Additionsverbindung $C_{10}H_{16}O + Br_2$ (S. 109) (LAURENT, *C. r.* **10**, 532; *A.* **48**, 251); in Gegenwart von Alkohol reagiert Campher mit Brom unter Bildung von α-Brom-campher und α'-Brom-campher (MARSH, *Soc.* **57**, 828); α-Brom-campher entsteht auch durch Erhitzen von Campher mit allmählich zugesetztem Brom auf dem Wasserbad (ARMSTRONG, MATTHEWS, *Chem. N.* **37**, 4) oder mit Brom im geschlossenen Rohr im Wasserbad (SWARTS, *J.* **1862**, 463). Beim Verreiben von Campher mit 1 Tl. Jod entsteht eine dicke braune Flüssigkeit, aus der durch wäßr. Alkalien wieder Campher abgeschieden wird (CLAUS, *J. pr.* [1] **25**, 264). Erhitzt man Campher längere Zeit mit $^1/_5$ Tl. Jod unter Rückfluß und destilliert dann, so enthält das Destillat als Hauptprodukte Carvacrol (vgl. FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* **6**, 935) und einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, außerdem 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol, kein p- oder m-Cymol (ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2259; vgl. ARM., EASKELL, *B.* **11**, 151; RAYMAN, PREIS, *B.* **13**, 346). Einw. von Jod auf Natriumcampher s. S. 108. Mit Phosphorpentachlorid liefert Campher bei längerem Stehen in der Kälte „α-Chlorcamphenhydrochlorid" und

„β-Chlorcamphenhydrochlorid" (Bd. V, S. 103) (MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 288; BREDT. ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 384; vgl. GERHARDT, *A.* **115**, 29; PFAUNDLER, *A.* **115**, 31; SPITZER, *A.* **196**. 260; *M.* **1**, 319). Erhitzt man Campher mit PCl_5 in geringem Überschuß bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung und destilliert dann, so erhält man neben anderen Produkten p-Cymol (WRIGHT, *Soc.* **26**, 690; *J.* **1873**, 366; vgl. PFAUNDLER, *A.* **115**, 34; LUGININ, LIPPMANN, *Bl.* [2] **7**, 374; *A. Spl.* **5**, 260). Die Einw. eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid und 3 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Campher führt zur Bildung von „α-Tribromcamphenhydrobromid" und „β-Tribromcamphenhydrobromid" (Bd. V, S. 104) (DE LA ROYÈRE, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **4**, 215; **10**, 760; *Bl.* [2] **38**, 579; *J.* **1885**, 764; MARSH, GARDNER, *Soc.* **71**, 285). Beim Schütteln von Campher mit konz. wäßr. unterchloriger Säure entsteht ein Chlorcampher von fraglicher Einheitlichkeit (S. 119) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **2**, 710; vgl. WHEELER, *A.* **146**, 81); ebenso wird mit konz. wäßr. unterbromiger Säure ein wahrscheinlich nicht einheitlicher (vgl. ALVISI, *G.* **22** I, 267) Bromcampher erhalten (CAZ., *Bl.* [3] **2**, 712). Durch Erhitzen von Campher mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 100° im geschlossenen Rohr erhält man unter Entwicklung von SO_2 und HCl α-Chlor-campher (DUBOIS, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **3**, 776; *J.* **1882**, 770). Einw. von $AsCl_3$ auf Natriumcampher s. S. 108. Mit Antimonpentachlorid reagiert Campher beim Erwärmen auf dem Wasserbad heftig unter Entwicklung von HCl; auch beim Erhitzen mit Mercurichlorid wird HCl entwickelt (CLAUS, *J. pr.* [1] **25**, 258). Bortrifluorid wird von Campher unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O + BF_3$ (LANDOLPH, *B.* **10**, 1312; *C. r.* **86**, 539), Aluminiumchlorid unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O + AlCl_3$ (PERRIER, *C. r.* **119**, 277) addiert. Durch längeres Erwärmen mit überschüssigem $AlCl_3$ in Toluol wird Campher zum Teil zersetzt, zum Teil racemisiert (DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1111).

Einwirkung von Ketonreagenzien. Campher verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten (TOLLENS, FITTIG, *A.* **129**, 372). Mit Hydroxylamin reagiert er unter Bildung des Oxims (S. 112) (NÄGELI, *B.* **16**, 497). Campher reagiert mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat unter Bildung von Camphersemicarbazon (TIEMANN, *B.* **28**, 2192). Die Reaktion mit Phenylhydrazin führt zu Campherphenylhydrazon (Syst. No. 1956) (BALBIANO. *G.* **15**, 247; **16**, 132).

Dehydratation und Sulfurierung. Campher zerfällt bei 20-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° zum Teil in Cymol und Wasser (ALEXEJEW, Ж. **12**, 187; *C.* **1880**, 630). Löst sich leicht und unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure, sowie auch in 2—3 Gewichtsteilen 65%iger Schwefelsäure; die Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser wieder Campher aus (HESSE, D. R. P. 164507; *C.* **1905** II, 1750; vgl. WENZEL, *Gm.* **4**, 321; REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 121). Erhitzt man Campher 1 Stde. mit 4 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure auf 105—110°, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und destilliert mit Dampf, so erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial Carvenon (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**. 376), 3.4-Dimethyl-acetophenon (Syst. No. 640) (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 76) und geringe Mengen 3.4-Dimethyl-benzoesäure (BR., ROCH., MO.). Ältere Literatur über das durch Erhitzen von Campher mit Schwefelsäure entstehende Gemisch („Camphren"): DELALANDE. *C. r.* **9**, 608; CHAUTARD, *C. r.* **44**, 66; *J. pr.* [1] **71**, 310; SCHWANERT, *A.* **123**, 298; KACHLER, *A.* **164**, 79. Durch ca. 20 Sekunden lange Einw. von 2 Gewichtsteilen rauchender Schwefelsäure (ca. 15% SO_3) auf Campher bei gewöhnlicher Temperatur oder durch ca. $^1/_2$-stdge. Einw. von 1,5 Tln. Chlorsulfonsäure erst bei gewöhnlicher Temp., dann auf dem Wasserbad entsteht, anscheinend unter weitgehender Racemisierung (vgl. ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**. 1471), neben anderen Produkten eine sterisch nicht einheitliche Campher-π-sulfonsäure (Syst. No. 1572) (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 549, 552; **67**, 357). Behandelt man Campher mit einem Gemisch aus 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid, so erhält man als Hauptprodukt d-Campher-β-sulfonsäure (Syst. No. 1572) (REYCHLER, *Bl.* [3] **19**, 121). Erhitzt man Campher mit 2 Tln. Zinkchlorid zum gelinden Sieden, bis sich eine homogene Mischung gebildet hat, und destilliert dann, so enthält das Destillat neben anderen Produkten Carvacrol, m-Cymol, 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol (ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2257; *Soc.* **46**, 44). Wird Campher in schmelzendes $ZnCl_2$ eingetragen und das erhaltene Destillat noch wiederholt in kleinen Portionen auf schmelzendes $ZnCl_2$ gegossen, so ist aus dem komplizierten Reaktionsgemisch Toluol isolierbar (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* **145**, 129); bei der Reaktion entweicht Methan (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 97). Über sonstige Produkte der Einw. von $ZnCl_2$ auf Campher vgl. FITTIG, KÖ., JI., *A.* **145**, 129; FI., WACKENRODER, *A.* **151**, 297; ROMMIER, *C. r.* **68**, 930; *A.* **152**, 125; DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**. 87; REUTER, *B.* **16**, 624; DE MARIA, *G.* **33** I, 407. Erhitzen von Campher mit Phosphorpentoxyd führt zur Bildung von p-Cymol (DUMAS, PÉLIGOT, *C. r.* **4**, 496; *Berzelius' Jahresber.* **18**, 341; DELALANDE, *A. ch.* [3] **1**, 368; *A.* **38**, 342; FITTICA, *A.* **172**, 307; ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2259). Durch Erhitzen von Campher mit Phosphorpentasulfid entstehen p-Cymol und m-Cymol (SPICA, *G.* **12**, 487, 543; ARMSTRONG, MILLER, *B.* **16**, 2259; vgl. auch POTT, *B.* **2**, 121; PATERNÒ, *G.* **4**, 113), außerdem Thiocarvacrol (FLESCH, *B.* **6**, 478) und etwas Tetramethylbenzol (AR., MI.).

Einwirkung von Alkalien. Wird Campher in Dampfform über erhitzten Kalikalk geleitet (Delalande, *A. ch.* [3] 1, 120; *A.* **38**, 337) oder besser mit Natronkalk gemischt im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 350° erhitzt (de Montgolfier, *A. ch.* [5] **14**, 101), so erhält man neben anderen Produkten d-Campholsäure (Syst. No. 893). Diese entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute — neben etwas d-Isocampholsäure (Syst. No. 893) —, wenn man Campher mit der doppelten Menge völlig wasserfreiem, frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 280—290° erhitzt (Guerbet, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 420; **7**, 69). Durch 8—10-stdg. Erhitzen von je 10 g Campher mit 5 g Kaliumhydroxyd und 25—30 g Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180—200° erhält man neben Borneol und Isoborneol (vgl. Bd. VI, S. 74) und anderen Produkten ein früher als „Camphinsäure" bezeichnetes Säuregemisch, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entspricht (Berthelot, *A. ch.* [3] **56**, 94; *Bl.* [2] **17**, 390; Wheeler, *A.* **146**, 84; Kachler, *A.* **162**, 267; de Montg., *A. ch.* [5] **14**, 70, 99) und aus dem sich mittels CS_2 eine Säure $C_9H_{16}O_2$ („Phoronsäure", Syst. No. 893) isolieren läßt (de Montg., *A. ch.* [5] **14**, 82). Erhitzt man den gleichen Reaktionsansatz anstatt im geschlossenen Rohr 250 Stdn. unter Rückfluß zum Kochen, so läßt sich aus dem neben Borneol und unverändertem Campher resultierenden „Camphinsäure"-Gemisch durch Wasserdampfdestillation Campholsäure abscheiden (Ka., *A.* **162**, 270).

Einwirkung verschiedener organischer Verbindungen. Einw. von Methyljodid und von Benzylchlorid auf Natriumcampher s. S. 108. Campher verbindet sich mit Phenylacetylen in Gegenwart von KOH zu 1.7.7-Trimethyl-2-phenylacetylenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (Bd. VI, S. 691) (Kotkowski, Ж. **37**, 659; *C.* **1905** II, 1021). Erhitzt man 5 g Campher mit einer Lösung von 0,75 g Natrium in 30 g absol. Alkohol 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 200—220°, so entstehen Borneol und Isoborneol, Spuren von „Camphinsäure" und geringe Mengen eines in Wasser und Alkalien unlöslichen Öls (Haller, *C. r.* **112**, 1491; *A. ch.* [6] **27**, 416). Mit Natriumpropylat in Propylalkohol erhält man unter ähnlichen Bedingungen ein Gemisch von Borneol + Isoborneol mit 3-Propyl-borneol, 3-Propyl-campher und 3-Propyliden-campher, mit Natrium-isobutylat in Isobutylalkohol ein Gemisch von Borneol + Isoborneol mit 3-Isobutyl-borneol, 3-Isobutyl-campher und 3-Isobutyliden-campher, wobei die Menge des entstandenen Borneol-Isoborneol-Gemisches mit steigendem Mol.-Gew. des angewandten Alkohols sinkt (Haller, Minguin, *C. r.* **142**, 1309). Natriumbenzylat in Benzylalkohol reagiert mit Campher beim Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Bildung von 3-Benzyl-campher (Ha., *C. r.* **112**, 1491). Mit Amylnitrit und alkoholfreiem Natriumäthylat liefert Campher den gewöhnlichen Isonitrosocampher (Syst. No. 668) (Claisen, Manasse, *B.* **22**, 530; Forster, *Soc.* **85**, 892). Acetaldehyd wird aus wäßr. Lösung durch Campher unter Verflüssigung absorbiert; die Flüssigkeit scheidet beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Behandeln mit Wasser wieder Campher ab (Cazeneuve, *Bl.* [2] **36**, 651). Einw. von Benzaldehyd auf Natriumcampher s. S. 108. Wird Campher mit Ammoniumformiat auf 220—240° erhitzt und das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so resultiert ein Gemisch von Bornylamin mit dem diastereoisomeren Neobornylamin (Syst. No. 1595) (Leuckart, Bach, *B.* **20**, 104; Wallach, Griepenkerl, *A.* **269**, 347; Forster, *Soc.* **73**, 386); als Nebenprod. entsteht dabei ein Prod. von der Zusammensetzung eines Dibornylamins $C_{20}H_{35}N$ (Wa., Gr.; vgl. Leu., B.). Mit Ameisensäureäthyl- oder besser -amylester und Natrium in Äther reagiert Campher unter Bildung der Natriumverbindungen des Oxymethylencamphers (Syst. No. 668) und des Borneols (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 329). Einw. von Ameisensäureestern, Essigsäureestern, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Natriumcampher s. S. 108, 109. Bei mehrstündigem Kochen von Campher mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoat des enol-Camphers $C_{10}H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 900) (Lees, *Soc.* **83**, 152). Aus Campher, Oxalester und Natrium entsteht „Campheroxalsäureäthylester" $C_8H_{14}<{CO \atop CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 1310) (Tingle, *Soc.* **57**, 652; *Am.* **19**, 397). Einfluß verschiedener Kondensationsmittel, Lösungsmittel und Temperaturen auf die Kondensation von Campher mit verschiedenen Carbonsäureestern: Tingle, Gorsline, *Am.* **37**, 490; **40**, 46, 63. Einw. von Dicyan, Chlorcyan und Jodcyan auf Natriumcampher s. S. 109. Reaktion des Camphers mit Semicarbazid und mit Phenylhydrazin s. S. 106.

Biochemisches Verhalten.

Nach Verfütterung von d-Campher an Hunde erhält man aus dem mit Bariumhydroxyd behandelten Harn α- und β-[d-Campho-d-glykuronsäure] (S. 110) und eine amorphe stickstoffhaltige Säure (Schmiedeberg, Meyer, *H.* **3**, 422). Campher wirkt antiseptisch, in größeren Mengen giftig (vgl. Bruni, *G.* **8**, 3). Wirkung auf das Herz und sonstige physiologische Wirkungen des Camphers: Hans H. Meyer und R. Gottlieb, Die experimentelle Pharmakologie, 5. Aufl. [Berlin u. Wien 1921]; Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 545.

Verwendung.

Campher findet Verwendung in der Celluloid-Industrie, zur Fabrikation von rauchlosem Pulver und von Sprengstoffen, zu Desinfektions- und medizinischen Zwecken.

Analytisches.

Natürlicher Handelscampher enthält geringe Mengen anderer Stoffe, die das Auftreten einer blauen Farbe beim Erwärmen von Handelscampher mit Vanillin-Salzsäure bewirken (BOHRISCH, *P. C. H.* **48**, 777; vgl. TUNMANN, *C.* **1909** II, 1010). Unterscheidung des natürlichen Camphers von synthetischem: LOHMANN, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **19**, 222; *C.* **1909** II, 67. In Campheröl läßt sich der Campher durch wiederholtes Fraktionieren und Ausgefrieren der campherhaltigen Fraktionen genügend genau bestimmen (LÖHR, *Ch. Z.* **25**, 292). Bestimmung in Celluloid durch Zersetzung desselben mit Natronlauge, Wasserdampfdestillation, Extraktion des Destillats mit Benzol und Polarisation der Benzollösung: FOERSTER, *B.* **23**, 2981; durch Zersetzung mit Natronlauge, Verflüchtigung des Camphers mit Alkohol und Ausschütteln der mit verd. Schwefelsäure versetzten alkoh. Lösung mit Petroläther: ARNOST, *Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **12**, 533; *C.* **1907** I, 70. Bestimmung in Campherspiritus: ARNOST; DEUSSEN, *Ar.* **247**, 307. Zur Analyse und Bestimmung des Camphers vgl. auch CRANE, JOYCE, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **26**, 386; *C.* **1907** II, 99; HESSE, ELLMER in ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 261.

Metallverbindungen des d-Camphers.

Campher-natrium, Natrium-campher $NaC_{10}H_{15}O$ (?). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAUBIGNY, *Z.* **1866**, 409; **1867**, 72; *A. ch.* [4] **19**, 244; BRÜHL, *B.* **24**, 3383; **37**, 2172; BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 329; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 36. — *B.* Ein im wesentlichen aus Natrium-campher, Borneol-natrium und Isoborneol-natrium bestehendes, gewöhnlich als Natriumcampher bezeichnetes Gemisch erhält man durch Einw. von Natrium auf Campher in Äther, Petroläther, siedendem oder kaltem Toluol (BAUB., *Z.* **1866**, 408; **1867**, 71; *A. ch.* [4] **19**, 230; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 35). Frei von Borneolnatrium und Isoborneol-natrium, aber anscheinend auch nicht einheitlich, entsteht Natriumcampher durch Einw. von Natriumamid auf Campher in heißem Benzol, Toluol, Xylol oder in Äther (BRÜHL, *B.* **37**, 2171; vgl. *B.* **36**, 1306; ODDO, *B.* **37**, 1572). — In Äther aus Campher und Natrium dargestellter Natriumcampher bleibt auch beim Erkalten der Lösung gelöst (BRÜHL, *B.* **37**, 747); in Toluol dargestellter scheidet sich beim Erkalten amorph aus (BAUB., *A. ch.* [4] **19**, 231). — Beim Erhitzen des nach Einw. von Natrium auf Campher in heißem Toluol und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibenden Gemenges unter Druck auf 280° wurden erhalten: d-Campholsäure (Syst. No. 893), d-Isocampholsäure (Syst. No. 893), Bornylcampher $C_{20}H_{32}O$ (Syst. No. 640) und Bornylencampher $C_{20}H_{30}O$ (Syst. No. 644) (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 99; ERRERA, *G.* **22** I, 208; GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 291; *Bl.* [3] **11**, 905; [4] **7**, 64, 69; *C. r.* **149**, 931; *C.* **1910** I, 823). Wird durch eine siedende Xylollösung des Natriumcamphers Luft geleitet, so entsteht neben anderen Produkten d-Campholsäure (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 75, 77). Über Einwirkung von Wasser auf Natriumcampher s. S. 105. Mit Jod reagiert der aus Campher und Natrium in heißem Toluol (HALLER, *C. r.* **87**, 843; BRÜHL, *B.* **37**, 2172) oder aus Campher und Natriumamid in Benzol (BR., *B.* **37**, 2171) dargestellte Natriumcampher unter Bildung geringer Mengen von 3-Jod-campher (S. 127—128); erheblich besser ist die Ausbeute an 3-Jod-campher bei der Einw. von Jod auf Natriumcampher, dargestellt aus Campher und Natriumamid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (BRÜHL, *B.* **37**, 2172). Durch Einw. von Arsentrichlorid auf Natriumcampher (aus Campher und Natrium) in Toluol entsteht ein Produkt, das nach Zersetzung mit Wasser, Extraktion mit Natronlauge und Ansäuern Dicampherylarsinigsäure $(C_{10}H_{15}O)_2AsO_2H$ (Syst. No. 2318) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 2145), außerdem geringe Mengen einer Verbindung $(C_{10}H_{15}O)_3As(OH)_2$ (MO., MI., *Soc.* **95**, 1476) liefert. Amylnitrit gibt mit Natriumcampher, dargestellt aus Natrium und Campher in Äther, gewöhnlichen Isonitrosocampher (Syst. No. 668) (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 73; FORSTER, *Soc.* **85**, 892; **87**, 236). Bringt man Natriumcampher, dargestellt aus Natrium und Campher in heißem Benzol, mit Methyljodid in Reaktion, zersetzt mit Wasser und behandelt das Reaktionsprodukt nochmals in Benzol mit Natriumamid und dann mit CH_3I, so erhält man ein Gemisch von 3.3-Dimethyl-campher (Hauptprodukt) mit 3-Methyl-campher (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1644). Benzylchlorid reagiert mit Natriumcampher unter Bildung von 3-Benzyl-campher (HALLER, *C. r.* **112**, 1492), Benzaldehyd unter Bildung von 3-Benzal-d-campher (HALLER, *C. r.* **113**, 24), Äthyl- oder Amyl-formiat unter Bildung von 3-Oxymethylen-campher (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 328). Mit Alkylacetaten oder Essigsäureanhydrid werden nur Spuren von 3-Acetyl-campher gebildet; Acetylchlorid wirkt auf Natriumcampher (aus Campher und Natrium) in Äther heftig ein, wobei neben anderen

Produkten das Acetat des enol-Camphers $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ \vdots\\ CH\end{matrix}$ und sehr wenig 3-Acetylcampher entstehen (BRÜHL, *B.* **37**, 746). Natriumcampher liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Toluol das Benzoat des enol-3-Benzoyl-camphers (Syst. No. 905) (FORSTER, *Soc.* **79**, 991; **83**, 98). Sättigt man das durch Erhitzen von Campher in Toluol mit Natrium entstehende Gemisch (s. S. 105) mit Kohlendioxyd und behandelt mit Wasser, so scheiden sich beim Stehen der wäßrig-alkalischen Lösung Borneol und Isoborneol, dann beim Ansäuern Campher-carbonsäure ab (BAUBIGNY, *Z.* **1868**, 674; *A. ch.* [4] **19**, 255, 264; KACHLER, *A.* **197**, 99; vgl. BR., *B.* **24**, 3383). Mit Cyan liefert das aus Natrium und Campher in heißem Toluol entstehende Gemisch 3-Cyan-campher (HALLER, *C. r.* **87**, 843), mit Jodcyan geringe Mengen von 3-Jod-campher (H., *C. r.* **87**, 695; BR., *B.* **37**, 2172); behandelt man dagegen Natriumcampher in Toluol mit Chlorcyan, extrahiert dann die Toluollösung mit verd. Natronlauge und säuert an, so erhält man geringe Mengen einer Säure $C_8H_{14}(CO_2H)\cdot CH(CN)_2$ (Syst. No. 1005) (DUVAL, *Bl.* [3] **25**, 953).

Magnesiumderivat des Camphers $BrMg\cdot C_{10}H_{15}O$ s. Syst. No. 2337.

Mercuriderivate des Camphers s. S. 110 und Syst. No. 2353.

Additionelle Verbindungen des d-Camphers.

Verbindung $C_{10}H_{16}O + Br_2$. *B.* Aus Campher und Brom (LAURENT, *C. r.* **10**, 532; *J. pr.* [1] **20**, 498; *A.* **48**, 251), am besten in gesättigter Chloroformlösung (SWARTS, *J.* **1862**, 462; KELLER, *Ch. Z.* **4**, 156; *J.* **1880**, 726). — Rotes Krystallpulver (Sw.). Zerfließt an der Luft unter Entwicklung von Brom (L.). Spaltet sich beim Erhitzen in 3-Brom-campher und HBr (Sw., PERKIN, *Soc.* **18**, 92; *A. Spl.* **4**, 124; KE.).

Verbindung $C_{10}H_{16}O + HI$. *B.* Aus Campher und Jodwasserstoffsäure (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 163; *C.* **1909** I, 1760; vgl. KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 936). Wird am besten durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine äther. Campherlösung erhalten (SH., KA.). — Rotbraunes körniges Pulver. F: 29—30°; schwer löslich in Äther (SH., KA.).

Verbindung $2C_{10}H_{16}O + HNO_3$. *B.* Aus Campher und $^1/_2$ Mol.-Gew. wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 160; *C.* **1909** I, 1760). Scheidet sich auch ab, wenn man aus Campher und mehr als $^1/_2$ Mol.-Gew. HNO_3 dargestellte Produkte aus Petroläther umkrystallisiert (SH., K.). — F: 2,2°. Zersetzt sich leicht in die Komponenten.

Verbindung $C_{10}H_{16}O + HNO_3$. *B.* Aus Campher und 1 Mol.-Gew. wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung (SH., K., Ж. **41**, 158; *C.* **1909** I, 1760). — Nadeln. F: 24,2°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Aceton; zerfließt an der Luft (SH., K.). — Verwendung als Oxydationsmittel: SHUKOW, D. R. P. 206695; *C.* **1909** I, 805.

Verbindung $C_{10}H_{16}O + H_3PO_4$. *B.* Durch Erhitzen von Campher mit 1 Mol.-Gew. Orthophosphorsäure (SH., K., Ж. **41**, 161; *C.* **1909** I, 1760). —Krystalle. F: ca. 29°.

Verbindung $4C_{10}H_{16}O + KI + HgI_2$. *B.* Aus Campher, HgI_2 und KI in Alkohol (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **95**, 1788). — Krystalle. F: 65°. Rechtsdrehend. Die Krystalle zerfallen an der Luft.

Verbindung $C_{10}H_{16}O + BF_3$. *B.* Man leitet Bortrifluorid durch zerkleinerten erwärmten Campher (LANDOLPH, *B.* **10**, 1312; *C. r.* **86**, 539). — Nadeln. F: ca. 70°. — Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° unter Bildung eines komplizierten Kohlenwasserstoffgemisches. Zersetzt sich rasch an feuchter Luft.

Verbindung $C_{10}H_{16}O + AlCl_3$. *B.* Aus Campher in CS_2 mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ (PERRIER, *C. r.* **119**, 277). — Blätter. Zersetzt sich an der Luft. Wasser scheidet Campher ab.

Verbindung von Campher mit Chloralhydrat $C_{10}H_{16}O + C_2H_3O_2Cl_3$ (?). *B.* Durch Zusammenreiben von Campher mit 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat (ZEIDLER, *Sitzungsber. K. Acad. Wiss. Wien* **76** II, 253; *J.* **1878**, 645). — Farbloses, nach Campher und Chloralhydrat riechendes Öl. Erstarrt in Eis-Kochsalz-Mischung zum Teil zu oktaedrischen Krystallen (COTTON, *C.* **1887**, 410). D: 1,2512 (Z.). Mischbar mit Äther, Chloroform und absol. Alkohol (Z.). $[\alpha]_D$: +33,45° (Z.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr (Z.). Zerfällt beim Schütteln mit Wasser oder wäßr. Alkohol in die Komponenten (Z.).

Verbindung von Campher mit Chloralalkoholat $C_{10}H_{16}O + C_4H_7O_2Cl_3$ (?). *B.* Durch Zusammenreiben von d-Campher mit Chloralalkoholat (Bd. I, S. 621) (ZEIDLER). — Dickes, bei —15° nicht erstarrendes Öl. D: 1,1777. $[\alpha]_D$: +36,9°.

Verbindung von Campher mit Kobalticyanwasserstoff $2C_{10}H_{16}O + H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. *B.* Durch Schütteln von Campher in Benzol mit einer salzsauren Kobalticyanwasserstofflösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2694). — Weiße Nadeln.

Verbindung von Campher mit Methylmagnesiumjodid und Äther $C_{10}H_{16}O + CH_3MgI + C_4H_{10}O$. *B.* Aus Campher und Methylmagnesiumjodid in Äther (ZELINSKY, *B.* **34**, 2883). — Krystalle. — In trocknem Äther haltbar, zersetzt sich an feuchter Luft. Gibt mit Wasser 2-Methyl-borneol (Bd. VI, S. 93).

Verbindung von Campher mit Resorcin $C_{10}H_{16}O + C_6H_6O_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Campher mit 1 Mol.-Gew. Resorcin (LÉGER, *C. r.* **111**, 110; *Bl.* [3] **4**, 726; CAILLE, *C. r.* **148**, 1460). — Rechteckige Tafeln. Schmilzt gegen 29°; hygroskopisch; $[\alpha]_D$: +22,5° (in 95%igem Alkohol, c = 13,1) (L.).

Umwandlungsprodukte des d-Camphers, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Dimercuricampherdijodid $C_{10}H_{14}OI_2Hg_2$. *B.* Aus Campher, HgI_2 und Kaliumäthylat in Alkohol (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **95**, 1778). Durch Einw. von wäßr. KI auf den aus Campher, Kalilauge und HgI_2 erhaltenen Niederschlag (M., S.). Aus Tetramercuritricampherdijodid mit kaltem Eisessig (M., S.). — Farbloses amorphes Pulver. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Alkohol und anderen neutralen Flüssigkeiten; löslich in Alkohol oder Aceton bei Gegenwart von KI.

Tetramercuritricampherdijodid $C_{30}H_{42}O_3I_2Hg_4 = (C_{10}H_{14}O)_3Hg_4I_2$. *B.* Durch Einw. einer alkalischen Lösung von K_2HgI_4 auf Campher bei 100° (M., S., *Soc.* **95**, 1780). — Gelbes amorphes Pulver. Sehr wenig löslich. — Gibt mit Jod in Benzol 3.3-Dijod-campher. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht die Verbindung $C_{20}H_{28}O_3Hg_3$ (s. u.). KI bewirkt in Wasser langsame, in Aceton schnelle Zersetzung. Halogenwasserstoffsäuren und HCN spalten in Mercurisalz und Campher. Verdünnte Sauerstoffsäuren wirken fast gar nicht ein; konz. Salpetersäure oxydiert zu Camphersäure; konz. Schwefelsäure scheidet HgI_2 ab. Kalter Eisessig spaltet in das Acetat $C_{10}H_{15}OHg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. Syst. No. 2353) und Dimercuricampherdijodid.

Verbindung $C_{20}H_{28}O_3Hg_3$. *B.* Durch wiederholtes Kochen von Tetramercuritricampherdijodid mit erneuerter Kalilauge (M., S., *Soc.* **95**, 1787). — Farblos.

α-[d-Campho-d-glykuronsäure] $C_{16}H_{24}O_8$. *B.* Findet sich im Hundeharn nach Fütterung mit d-Campher (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* **3**, 422). Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwärmt und dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrierten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, filtriert, setzt zum Filtrat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Bariumsalz zerlegt man mit H_2SO_4, neutralisiert die freien Säuren mit Ag_2O und erhält beim Verdunsten zunächst das Silbersalz der α-d-Campho-d-glykuronsäure, dann jenes der β-Säure und schließlich das einer amorphen stickstoffhaltigen Säure. — Dünne Täfelchen (aus Wasser). Enthält über Schwefelsäure getrocknet 1 Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen im Vakuum bei 90—100° entweicht. Sintert wasserfrei von 100° ab und schmilzt bei 128—130°. Die wasserhaltige Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, löslich in 16—20 Tln. kalten Wassers, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: —32,85° (4,11 g wasserhaltige Säure in 100 ccm wäßr. Lösung). — α-d-Campho-d-glykuronsäure geht ziemlich leicht, teilweise schon beim Freimachen aus ihren Salzen, in β-d-Campho-d-glykuronsäure über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure entstehen CO_2, Ameisensäure, d-Camphersäure, d-Campherol und etwas d-Glykuronsäure. Wird durch Kochen mit 5%iger Salzsäure in d-Campherol und d-Glykuronsäure gespalten. — $AgC_{16}H_{23}O_8$ + aq. Nädelchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — $BaC_{16}H_{22}O_8$ + aq. Meist amorph. Bei längerem Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Krystalle erhalten, mit 2 H_2O, die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in wäßr. Alkohol lösten.

β-[d-Campho-d-glykuronsäure] $C_{16}H_{24}O_8$. *B.* siehe oben bei α-[d-Campho-d-glykuronsäure]. — Amorph. Schmilzt bei ca. 100°; verhält sich chemisch wie die α-Säure (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* **3**, 431). — $AgC_{16}H_{23}O_8 + 3H_2O$. Krystalle. In Wasser etwas leichter löslich als das Salz der α-Säure.

d-Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Man kocht α- oder β-Campho-d-glykuronsäure 1½—2 Stunden mit 5%iger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Äther aus (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* **3**, 434). — Dünne Tafeln (aus kaltem Wasser). F: 197—198°. Sublimiert vor dem Schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Äther, ziemlich löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure d-Camphersäure.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Das Acetat wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man d-Campher mit Natrium in Schwerbenzol erhitzt, CO_2 einleitet, das beim Behandeln mit Wasser sich abscheidende Gemisch mit Acetylchlorid in Reaktion bringt und die bei 219° bis 221° übergehende Fraktion des entstandenen Gemisches mit 4 Mol.-Gew. CrO_3 in Eisessig bei 120—140° behandelt; man verseift durch längeres Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge (SCHRÖTTER, *M.* **2**, 224). — Weiß, krystallinisch (sublimiert). Schmilzt bei 248—249° unter teilweiser Zersetzung. Sublimiert leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Camphansäure. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 69°; siedet unter geringer Zersetzung bei 273,5° (korr.); unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (SCH., *M.* **2**, 227).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Entsteht neben linksdrehendem α-Campholid (Syst. No. 2460) durch Oxydation von d-Campher in Benzin mit schwefelsaurer Kaliumpersulfatlösung unterhalb +20° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 3632). — Große Tafeln (aus Wasser). F: 189—191°; schwer löslich in Äther, leicht in Wasser. — Zeigt die Eigenschaften eines Lactons.

Funktionelle Derivate des d-Camphers.

[d-Campher]-diäthylacetal $C_{14}H_{26}O_2 = C_8H_{14}\langle^{C(O\cdot C_2H_5)_2}_{CH_2}$. *B.* Aus d-Campher und Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (ARBUSOW, Ж. **40**, 647; *C.* **1908** II, 1340). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{16,5}$: 119—120°. D_0^0: 0,9632; D_0^{22}: 0,9462.

[d-Campher]-imid, Campherimin $C_{10}H_{17}N = C_8H_{14}\langle^{C:NH}_{CH_2}$. *B.* Man unterschichtet eine äther. Lösung von [d-Campher]-oxim (S. 112) mit konz. wäßr. Natriumnitritlösung, gibt eine zur Zersetzung des Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure zu, schüttelt um und trennt die wäßr. Schicht ab; aus der äther. Lösung scheidet sich nach anfänglicher Verfärbung und heftiger Reaktion das Nitrat des Campherimids ab, während „Pernitrosocampher" (S. 115—116) in Lösung bleibt; man zersetzt das Nitrat in wäßr. Lösung mit Ammoniak (TIEMANN, *B.* **28**, 1080; MAHLA, T., *B.* **29**, 2807). Neben Benzaldehyd bei der Destillation des [d-Campher]-oxim-benzyläthers (S. 114) (FORSTER, *Soc.* **71**, 1038). Durch Erhitzen von „Pernitrosocampher" mit wäßr. Ammoniak (T.). — Krystallinisch, zersetzlich. F: 95°; Kp_{17}: 104° (teilweise Zersetzung) (M., T., *B.* **29**, 2808; **33**, 1929). Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, meist unter Zersetzung; flüchtig mit Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung (M., T., *B.* **29**, 2808, 2809). — Zersetzt sich beim Liegen an feuchter Luft (T.), sowie unter der Einw. von Alkalilaugen (M., T., *B.* **29**, 2809) allmählich unter Ammoniakentwicklung. Erhitzt man Campherimid 8—10 Stdn. auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Luft, so erhält man das Nitril und geringe Mengen des Amids der Dihydro-α-campholensäure (Syst. No. 893), außerdem Campher und β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure-nitril (Bd. III, S. 721) (M., T., *B.* **33**, 1930). Bei längerem Erhitzen einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids erhält man neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{30}H_{46}N_2$ (s. u.) (M., T., *B.* **29**, 2810). Beim Kochen von Campherimid mit Jodwasserstoffsäure entsteht Campher (M., T., *B.* **29**, 2809), ebenso beim Kochen von Campherimid oder seinen Salzen mit Natriumdisulfitlösung (T.; M., T., *B.* **29**, 2808), ferner bei längerem Stehen von schwach sauren wäßr. Lösungen der Salze (M., T., *B.* **33**, 1929). Mit salzsaurem Hydroxylamin reagiert das Hydrochlorid unter Bildung von Campheroxim (T.).

Campherimid und seine Salze sind stark giftig (v. MERING, *B.* **29**, 2808).

Hydrochlorid. Aus Campherimid in Äther mit Chlorwasserstoff (M., T., *B.* **29**, 2808). Nadeln. Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, durch Äther fällbar; leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Löslich in Äther (M., T., *B.* **29**, 2808). — $C_{10}H_{17}N + HNO_3$. F: 158—159°; leicht löslich in Wasser (M., T., *B.* **29**, 2808). Krystallisiert unverändert aus warmem Essigsäureanhydrid (ANGELI, *G.* **26** II, 31).

Verbindung $C_{30}H_{46}N_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem [d-Campher]-imid (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 2810). - Schmilzt gegen 100°. Schwach basisch. — $C_{30}H_{46}N_2 + HCl + AuCl_3$. Niederschlag.

[d-Campher]-methylimid, N-Methyl-[d-campher]-imid $C_{11}H_{19}N = C_8H_{14}\langle^{C:N\cdot CH_3}_{CH_2}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus [d-Campher]-imid und Methyljodid in Äther (MAHLA, TIEMANN, *B.* **29**, 2809), ferner durch 1—2-stdg. Erhitzen von 10 g [d-Campher]-oxim mit 20 g Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 120—140° (FORSTER, *Soc.* **71**, 193). — Ähnlich wie Piperidin riechendes Öl. Kp_{757}: 203° (F.). $D^{22,75}$: 0,9226; $[\alpha]_D^{22,75}$: —23,6° (F.). — Wird durch 2-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—200° unter Druck in Campher und Methylamin gespalten (F.). — Perbromid $C_{11}H_{19}N + Br_2$. *B.* Aus Campher-methylimid und 1 Mol.-Gew. Brom in Petroläther (F.). Rötliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 133—134°; sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser (F.). Gibt beim Kochen mit Wasser Campher-methylimid-hydrobromid, mit heißer verd. Salzsäure Campher-methylimid-hydrochlorid. — $C_{11}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 270° (Zers.); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; färbt

sich an der Luft gelb (F.). — $C_{11}H_{19}N + HI$. Nadeln (aus Wasser und Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° dunkel, schmilzt oberhalb 285° unter Zersetzung; färbt sich an der Luft gelb (F.). — Mercurichlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 126—128° (F.). — $2C_{11}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 219,5° (F.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (F.).

Jodmethylat, [d-Campher]-dimethylimoniumjodid $C_{12}H_{22}NI = C_8H_{14}\langle{C:N(CH_3)_2I \atop CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-methylimid und Methyljodid (FORSTER, *Soc.* **71**, 196). — Blättchen (aus Chloroform + Äther), Tafeln (aus alkoholhaltigem Benzol), Prismen (aus Aceton). F: 231° bis 232° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

[d-Campher]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{C:N\cdot OH \atop CH_2}$. *B.* Aus d-Campher in Alkohol mit wäßr. Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat bei 8-tägigem Stehen (NÄGELI, *B.* **16**, 497). Durch Kochen von d-Campher in alkoh. Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumhydroxyd (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 35) oder Zinkoxyd (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 835). Durch Erwärmen von Thio-d-campher (S. 133) in Alkohol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumhydroxyd (WUYTS, *B.* **36**, 868). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 10 g d-Campher in 150 g Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von 10 g Hydroxylaminhydrochlorid und von 15 g Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad, bis eine Probe beim Verdünnen keinen Campher mehr abscheidet (ca. 1 Stde.), verdünnt mit viel Wasser und gibt zur filtrierten Lösung Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 76; vgl. AUWERS, *B.* **22**, 605). — Nach Campher riechende Nadeln (aus verd. Alkohol) oder dicke Prismen (aus Ligroin oder Ligroin + Äther). Monoklin sphenoidisch (MUTHMANN, *A.* **250**, 357; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 696). F: 118° (WALLACH, HARTMANN, *A.* **259**, 325), 119° (BREDT, ROSENBERG, *A.* **289**, 6; ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 35), 119,5° (KONOWALOW, Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002), 120° (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 836). Destilliert unter ganz geringer Zersetzung (Abspaltung von Wasser) bei 249—254° (NÄ.). $D^{115,8}$ (fl.): 1,0107 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 669). Leicht löslich in Alkohol und Äther (NÄ.). 100 g Terpentin lösen bei 18° 8,68 g (JONES, *C.* **1907** II, 813). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *B.* **21**, 766; *Ph. Ch.* **2**, 718; AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 700; **42**, 539, in Eisessig: BECKM., *Ph. Ch.* **2**, 722; in p-Dibrom-benzol, m-Dinitro-benzol und in p-Toluylsäuremethylester: AUWERS, *Ph. Ch.* **42**, 539. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI, *G.* **33** I, 480. $[\alpha]_D^{20}$: —42,40° (in absol. Alkohol, p = 20), —41,38° (in absol. Alkohol, p = 8,33) (BECKM., *A.* **250**, 354). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* **89**, 980. Campheroxim ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822, 1825). Innere Reibung im geschmolzenen Zustand: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 669. Bildungswärme: LANDRIEU, *C. r.* **140**, 870; Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1481,1 Cal. (LA.). Campheroxim ist leicht löslich in Säuren; bei vorsichtigem Zusatz von Alkali scheidet es sich aus und geht in überschüssigem Alkali wieder in Lösung (NÄ.). Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, *Ph. Ch.* **69**, 298.

Bei längerem Erwärmen von Campheroxim mit Salpetersäure, hergestellt durch Verdünnen einer Säure der D: 1,38 mit dem gleichen Vol. Wasser, entstehen Camphersäure, Isocamphoronsäure und eine stickstoffhaltige Verbindung vom Schmelzp. 222° (KOENIGS, *B.* **26**, 2340; FORSTER, *Soc.* **71**, 197); kurzes Erwärmen mit 10 Tln. einer noch verdünnteren Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, D: 1,42 + 5 Vol. H_2O) führt zur Bildung von „Pernitrosocampher" (S. 115—116) und geringen Mengen der Verbindung vom Schmelzp. 222° (FORSTER, *Soc.* **71**, 197). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad erhält man Camphersäure (KOENIGS), während in eiskalter verdünnt-schwefelsaurer Lösung ein grünes, halbfestes, sehr unbeständiges Produkt entsteht, das beim Erhitzen mit Alkalien oder beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure Campher liefert (FORSTER, *Soc.* **71**, 199). Durch Ferricyankalium wird Campheroxim in kalter alkal. Lösung zu einer blauen Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2$ (S. 114) oxydiert (RIMINI, *G.* **26** II, 513). Mit Natrium und Alkohol (LEUCKART, BACH, *B.* **20**, 111; KONOWALOW, Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002) oder siedendem Amylalkohol (FORSTER, *Soc.* **73**, 390), ferner durch elektrolytische Reduktion in verdünnt-schwefelsaurer Lösung (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515) entsteht ein Gemisch von Bornylamin mit dem stereoisomeren Neobornylamin (Syst. No. 1595). Natriumamalgam oder Zinkstaub wirken kaum auf die alkal. Lösung von Campheroxim ein (LEU., B.). Beim Behandeln mit Zinn oder Zink in saurer Lösung entsteht im wesentlichen Campholensäurenitril (LEU., B.). Durch Einw. von Brom in Eisessig werden Campheroxim-hydrobromid und Campholensäurenitril gebildet (FORSTER, *Soc.* **71**, 1030, 1045). Kaliumhypochlorit liefert mit in Kalilauge teils gelöstem, teils suspendiertem Campheroxim 2-Chlor-2-nitro-camphan (Bd. V, S. 101) (FORSTER,

Soc. **77**, 263), Kaliumhypobromit analog 2-Brom-2-nitro-camphan (Fo., *Soc.* **75**, 1144). Leitet man Stickstoffdioxyd unter Eis-Kochsalz-Kühlung in eine Chloroformlösung von Campheroxim, so entsteht „Pernitrosocampher" (Fo., *Soc.* **71**, 198). Nitrosylchlorid wirkt in Chloroformlösung auf freies Campheroxim unter Bildung von „Pernitrosocampher" und Campheroxim-hydrochlorid ein, während es mit Campheroxim-natrium quantitativ „Pernitrosocampher" liefert (ANGELUCCI, *A.* **341**, 180; *G.* **35** II, 405). Mit salpetriger Säure in Äther entstehen „Pernitrosocampher" und salpetersaures Campherimid (TIEMANN, *B.* **28**, 1080; MAHLA, TIE., *B.* **29**, 2807). „Pernitrosocampher" wird auch gebildet, wenn man eine Lösung von Campheroxim in Eisessig oder in verd. Salzsäure mit konz. Natriumnitritlösung behandelt (ANGELI, RIMINI, *B.* **28**, 1078; *G.* **26** II, 36). Stärkere Säuren oder Säurechloride spalten aus Campheroxim Wasser ab, zunächst unter Bildung von α-Campholensäurenitril (Syst. No. 894), das je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger vollständig und in verschiedener Richtung weiter verändert werden kann (TIE., *B.* **30**, 328). Gegen verd. Salzsäure ist Campheroxim auch beim Kochen recht beständig (TIE., *B.* **28**, 1082). Bei ca. $^1/_2$-stdg. Kochen einer Lösung in 3 Gewichtsteilen konz. Salzsäure entsteht als Hauptprodukt β-Campholensäurenitril (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 837), bei 1-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° β-Campholensäure (KONOWALOW, Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002). Beim Erhitzen von Campheroxim mit 1 Tl. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Wasserbade wird β-Campholensäure-nitril gebildet neben Isoaminocampher (Syst. No. 1873), β-Campholensäure-amid, Dihydrocampholenlacton (Syst. No. 2460) und (bei kurzer Reaktionsdauer) etwas α-Campholensäure-nitril (TIE., *B.* **30**, 243), während beim Erhitzen mit 2 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) Isoaminocampher neben β-Campholensäure-nitril und wenig β-Campholensäure-amid entsteht (TIE., *B.* **30**, 321). α-Campholensäure-nitril wird als Hauptprodukt — neben α-Campholensäure-amid und Dihydrocampholenlacton — erhalten, wenn man 1 Tl. Campheroxim mit 3—4 Tln. 25%iger Schwefelsäure $^1/_4$ Stde. unter Rückfluß kocht (TIE., *B.* **29**, 3007). Gibt man zu einer Mischung von 1 Tl. Campheroxim mit 10 Tln. Wasser anfänglich langsam, später in größeren Anteilen 10 Tle. konz. Schwefelsäure, so erhält man Isoaminocampher und Campholensäurenitril (TIE., *B.* **30**, 321). Campheroxim reagiert mit Thionylchlorid in der Kälte unter Bildung von Campholensäurenitril (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 837; PAWLEWSKI, *C.* **1903** I, 837). FRANKFORTER und GLASOE (*Am.* **21**, 477) erhielten bei der Einw. von Thionylchlorid auf Campheroxim in Äther eine Verbindung $C_{10}H_{18}ONCl$ (?) vom Schmelzpunkt 290°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Beim Erhitzen von Campheroxim mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 120—140° entsteht neben anderen Produkten N-Methyl-campherimid-hydrojodid (FORSTER, *Soc.* **71**, 191), während man beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol Campheroxim-methyläther erhält (Fo., *Soc.* **71**, 1033). Geschwindigkeit der Alkylierung des Campheroxims durch Alkyljodid in Gegenwart von NaOH: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Campheroxim wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Formaldehyd in Campher übergeführt, soweit es nicht zu Campholensäurenitril dehydratisiert wird (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1134). Bei mehrstündigem Kochen von Campheroxim mit wäßr. Formaldehydlösung entsteht Campheroxim-oxymethyläther $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 114) (FRANKFORTER, GLASOE, *Am.* **21**, 475). Analog entsteht aus Campheroxim und Chloral in kaltem Petroläther Chloralcampheroxim $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (S. 115) (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. **66877**; *Frdl.* **3**, 994). Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Campheroxim führt in der Kälte zu Campheroximacetat $C_{10}H_{16}:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 115), in der Hitze zu Campholensäurenitril (FR., MAYO, *Am.* **21**, 472). Acetylchlorid reagiert unter Bildung von α- und β-Campholensäure-nitril, und zwar entsteht um so mehr α-Nitril, je niedriger die Temperatur ist (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 836). Mit Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin entsteht α-Campholensäure-nitril (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4308). Reaktion von Campheroxim mit Phenylsenföl: PAWLEWSKI, *B.* **37**, 160.

Physiologische Wirkung: JACOBJ, HAYASHI, SZUBINSKI, *A. Pth.* **50**, 242; vgl. auch ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 548. Antipyretische Wirkung: HAYASHI, *A. Pth.* **50**, 264.

$NaC_{10}H_{16}ON$. *B.* Aus Campheroxim in Äther mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumäthylat (NÄGELI, *B.* **16**, 2982). Pulver. Wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser und Alkohol.

$C_{10}H_{17}ON + HCl$. *B.* Aus Campheroxim und Chlorwasserstoff in trocknem Äther (NÄ., *B.* **16**, 2981). Weißes Pulver. F: 162° (Zers.) (BECKMANN, *A.* **250**, 355). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Säuren (NÄ.). $[\alpha]_D^{20}$: —43,98° (in absol. Alkohol, p = 8,33) (BECKMANN). — $C_{10}H_{17}ON + HBr$. *B.* Entsteht neben Campholensäurenitril durch Erhitzen von Campheroxim mit Brom in Eisessig (FORSTER, *Soc.* **71**, 1045). Nadeln (aus Aceton). Monoklin sphenoidisch (POPE, *Soc.* **71**, 1045; *Z. Kr.* **31**, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 697). F: 174° (Zers.) (F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther und CS_2 (F.). $[\alpha]_D^{23,5}$: —35,8° (1,2068 g in 25 ccm absol. Alkohol) (F.). Wird durch Wasser zersetzt (F.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Eisessig zum Teil unter Bildung von Campholensäurenitril (F.).

$2C_{10}H_{17}ON + AgNO_3$. *B.* Aus Campheroxim in verd. Salpetersäure mit $AgNO_3$ (Francesconi, Piazza, *R. A. L.* [5] **12** II, 128). Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°; löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser. Liefert mit siedendem Wasser und mit Alkalien das Oxim zurück. — $C_{10}H_{17}ON + 2HgNO_3$. *B.* Aus Campheroxim in salpetersaurer Lösung mit Mercuronitrat (Fr., Pi., *R. A. L.* [5] **12** II, 130). Weißes krystallinisches Pulver. F: 136° (Zers.). Fast unlöslich in organischen Mitteln. Wird durch kalte verd. Alkalien unter Rückbildung des Oxims zersetzt. — $2C_{10}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus absol. Alkohol). Erweicht bei ca. 100°, schmilzt bei 156,5° unter Aufschäumen (Forster, *Soc.* **71**, 1047). Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Wird durch Wasser unter Rückbildung des Oxims zersetzt.

Verbindung $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C(NO)\cdot(ON)C\\ CH_2 \qquad H_2C\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$ (?). *B.* Aus [d-Campher]-oxim in konz. Natronlauge bei tropfenweisem Zusatz von Ferricyankaliumlösung (Rimini, *G.* **26** II, 513). — Hellblau. F: 103—105°. Löslich in Petroläther mit blauer Farbe. — Wird von kalter konz. Salzsäure in Campheroxim und Campher zerlegt.

[d-Campher]-oxim-methyläther $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:N\cdot O\cdot CH_3\\ CH_2\end{array}\right.$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim in Methylalkohol mit Natriummethylat und Methyljodid (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 211; Forster, *Soc.* **71**, 1033) oder in überschüssiger Natronlauge mit Dimethylsulfat (Ponzio, Charrier, *G.* **37** I, 510). — Farbloses Öl von schwachem, campherartigem Geruch. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 209° (P., C.), bei 210°, anscheinend unter geringer Veränderung (F.); Kp_{357}: 181,5—182,5° (F.); Kp_{16}: 97,5—98° (B.). Flüchtig mit Wasserdampf (F.). D_{20}^{20}: 0,9631; D_4^{20}: 0,9605 (F.); $D_4^{22,5}$: 0,9578 (B.). $n_\alpha^{22,5}$: 1,47665; $n_D^{22,5}$: 1,47949; $n_\gamma^{22,5}$: 1,49216 (B.). $[\alpha]_D^{20}$: —13,05° (F.). Löslich in konz. Säuren, wird durch Wasser wieder gefällt (F.). — Wird durch Alkalien unter Rückbildung des Oxims zersetzt (F.). Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf schließlich 130° wird neben anderen Produkten Campher erhalten, bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170° Campholensäurenitril; auch beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure unter Rückfluß entsteht Campholensäurenitril (F.). — Hydrojodid. *B.* Aus Campheroxim-methyläther mit konz. Jodwasserstoffsäure (F.). Blaßgelbes Pulver. F: 157° (Zers.); zersetzt sich beim Stehen; wird durch Wasser in die Komponenten gespalten (F.). — $C_{11}H_{19}ON + HNO_3$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salpetersäure zu Campheroximmethyläther (F.). Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Äther). F: 81—82°; leicht löslich in organischen Mitteln; unlöslich in Wasser, wird durch dieses in die Komponenten zerlegt; $[\alpha]_D^{24}$: —16,9° (1,3535 g in 25 g Benzol), —23,4° (0,5530 g in 25 ccm Alkohol) (F.).

[d-Campher]-oxim-äthyläther $C_{12}H_{21}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:N\cdot O\cdot C_2H_5\\ CH_2\end{array}\right.$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von [d-Campher]-oxim mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol (Nägeli, *B.* **16**, 2982; Forster, *Soc.* **71**, 1036). — Angenehm fruchtartig riechendes Öl. Kp: 208—210° (N.); Kp_{765}: 218—219° (F.); Kp_{336}: 185° (F.); Kp_{15}: 103—103,5° (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 212). D_4^{17}: 0,9473 (B.); $D_{23,5}^{23,5}$: 0,9470 (F.). n_α^{17}: 1,47574; n_D^{17}: 1,47853; n_γ^{17}: 1,49122 (B.). $[\alpha]_D^{23,5}$: —19,0° (F.). Löslich in konz. Säuren, durch Wasser wieder fällbar (F.). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure bei 130—140° keinen Campher (F.).

[d-Campher]-oxim-benzyläther $C_{17}H_{23}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ CH_2\end{array}\right.$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von [d-Campher]-oxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (Forster, *Soc.* **71**, 1037). — Hellgelbes geruchloses Öl. $[\alpha]_D^{19,5}$: —16,4° (4,66 g in 100 ccm Alkohol). — Zerfällt bei der Destillation zum Teil in Campherimid und Benzaldehyd. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zersetzt sich leicht und gibt bei ca. —5° neben anderen Produkten Campheroxim. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure entstehen Benzylchlorid, Campholensäurenitril und α-Benzylhydroxylamin. — Hydrojodid. Gelbes Pulver. F: ca. 91° (Zers.).

[d-Campher]-oxim-oxymethyläther, Formaldehydcampheroxim $C_{11}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot OH\\ CH_2\end{array}\right.$. *B.* Man kocht [d-Campher]-oxim mit wäßr. Formaldehyd mehrere Stunden unter Rückfluß und läßt das entstandene Öl einige Tage mit überschüssigem Wasser stehen (Frankforter, Glasoe, *Am.* **21**, 475). — Blätter mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 62—63°. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 50°. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Campheroxim und Formaldehyd.

[d-Campher]-oxim-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther, Chloralcampheroxim $C_{12}H_{18}O_2NCl_3 = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3}_{CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim und Chloral in Petroläther (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 66877; *Frdl.* 3, 994) oder in Äther (FRANKFORTER, MAYO, *Am.* 21, 472). — Weißes Krystallpulver (aus Alkohol). Enthält 2 Mol. Krystallwasser (F., M.). F: 82° (Zers.); löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser (F., M.).

Acetylderivat des [d-Campher]-oxims, [d-Campher]-oxim-acetat $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}_{CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim und Essigsäureanhydrid beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (FRANKFORTER, MAYO, *Am.* 21, 472). Aus [d-Campher]-oxim-natrium, suspendiert in trocknem Äther, mit Acetylchlorid (FORSTER, *Soc.* 71, 1040). — Schwach stechend riechendes Öl. Unlöslich in Wasser (FR., M.). $[\alpha]_D^{20}$: —45,8° (1,463 g in 25 ccm Alkohol) (Fo.). — Zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und Campholensäurenitril (Fo.). Wird durch Wasser langsam, durch Natronlauge rasch verseift (FR., M.). Spaltet bei Behandlung mit Phenylhydrazin Campheroxim ab und liefert Acetylphenylhydrazin (Fo.).

Bernsteinsäurederivat des [d-Campher]-oxims, saures [d-Campher]-oxim-succinat $C_{14}H_{21}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CH_2}$. *B.* Eine äther. Lösung von [d-Campher]-oxim und Bernsteinsäureanhydrid wird 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht (FR., MAYO, *Am.* 21, 473). — Farbloses Öl. Kp: 246° (Zers.). — Zersetzt sich beim Stehen.

Glykolsäurederivat des [d-Campher]-oxims, [d-Campher]-oxim-essigsäure $C_{12}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim und Chloressigsäure mit alkoh. Natronlauge beim Kochen (FORSTER, HART-SMITH, *Soc.* 77, 1154). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 100—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: —5,9° (0,8460 g in 25 ccm absol. Alkohol). — $NaC_{12}H_{18}O_3N + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: —13,4° (2%/oige Lösung des wasserfreien Salzes in Alkohol), —24,2° (in 2%/oiger wäßr. Lösung).

[d-Campher]-oxim-oxyd, linksdrehendes 2-Isonitro-camphan $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N(OH):O}_{CH_2}$ s. Bd. V, S. 101.

[d-Campher]-azin $C_{20}H_{32}N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot N:C}_{CH_2\quad H_2C}\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus „Pernitroso-d-campher" mit 1/2 Mol.-Gew. Hydrazin, oder, neben anderen Produkten, durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Gegenwart von HCl (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 670). — F: 185°. — Liefert mit verd. Schwefelsäure Hydrazinsulfat und Campher. — Pikrat. F: 210°.

[d-Campher]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}_{CH_2}$. *B.* Aus 15 g d-Campher in 20 ccm Eisessig mit 12 g salzsaurem Semicarbazid und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser (TIEMANN, *B.* 28, 2192). Aus 5 g d-Campher in 25 ccm Alkohol mit 5 g salzsaurem Semicarbazid und 5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser bei 24-stdg. Stehen (WALLACH, *C.* 1905 II, 675; *A.* 353, 214). Aus „Pernitroso-d-campher" mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (RIMINI, *R. A. L.* [5] 9 I, 212; *G.* 30 I, 602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238° (T.; W.), 245° (R.), 247—248° (korr.) (BREDT, Priv.-Mitt.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Aceton, leichter in heißem Alkohol oder Benzol (T.). 1 g löst sich in ca. 30 ccm siedendem Methylalkohol (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin [d-Campher]-phenylsemicarbazon (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* 37, 3182).

Pernitrosoverbindung aus d-Campher, [d-Campher]-nitrimin, Camphenylnitramin, „Pernitroso-d-campher" gewöhnlich **„Pernitrosocampher"** schlechthin genannt $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, RIMINI, *B.* 28, 1078; ANGELI, *G.* 26 II, 29; *R. A. L.* [5] 6 II, 26; ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 669; TIEMANN, *B.* 28, 1081; MAHLA, T., *B.* 29, 2810; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 260; SCHOLL, *A.* 338, 1; 345, 363; ANGELUCCI, *C.* 1904 I, 727; *A.* 341, 172; *G.* 35 II, 398; 36 I, 627.

a) Stabile Form, $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N_2O_2}{CH_2}$. *B.* Aus [d-Campher]-oxim in Eisessig oder in verd. Salzsäure mit konz. wäßr. Natriumnitritlösung (ANGELI, RI., *B.* **28**, 1078; *G.* **26** II, 35). Entsteht neben salpetersaurem Campherimid, wenn man eine äther. Campheroximlösung mit salpetriger Säure (T.; M., T.) oder mit Amylnitrit (ANGELI, *G.* **26** II, 30) behandelt. Durch Einw. von Nitrosylchlorid in Chloroform auf Campheroxim-natrium oder auf freies Campheroxim; im zweiten Fall entsteht außerdem Campheroxim-hydrochlorid (ANGELUCCI, *A.* **341**, 180; *G.* **35** II, 405). Durch Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Chloroformlösung von Campheroxim unter Eis-Kochsalz-Kühlung (FORSTER, *Soc.* **71**, 198). Durch Erhitzen von Campheroxim mit 10 Tln. verd. Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, D: 1,42 + 5 Vol. H_2O) (Fo.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 43° (ANGELI, RI.; T.), 39° (H., D.). Flüchtig mit Wasserdampf (Fo.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (T.). Unlöslich in verd. wäßr. Alkalien und Säuren (ANGELI, RI.). — Bei der Reduktion von Pernitrosocampher mit Aluminiumamalgam in äther. Lösung entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren Bornylamine (ANGELUCCI, *A.* **341**, 179; *G.* **35** II, 404). In Gegenwart von Salzsäure entstehen bei der Reduktion durch Aluminiumamalgam Bornylamin, Campheroxim, Campherazin, Camphen und Stickstoff (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 670. Beim Erhitzen von Pernitrosocampher mit wäßr. Jodwasserstoffsäure entsteht Campher (T.). Durch Erhitzen von Pernitrosocampher mit wäßr. Ammoniak wird Campherimid gebildet (T.). Mit eiskalter konz. Schwefelsäure entwickelt Pernitrosocampher stürmisch N_2O; gießt man dann das Reaktionsgemisch auf Eis, so scheidet sich Isocampher (S. 90) ab (ANGELI, RI., *G.* **26** II, 36). Durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der labilen Form (s. u.); ein Teil des Pernitrosocamphers wird dabei in Campherimid bezw. dessen Zersetzungsprodukte verwandelt (T.; M., T.). Stabiler Pernitrosocampher reagiert nicht mit Diazomethan (ANGELI, *R. A. L.* [5] **6** II, 27) und gibt keine Eisenchloridreaktion (H., D.). Gasförmiges Ammoniak fällt aus einer äther. Lösung von Pernitrosocampher kein Ammoniumsalz (H., D.). Zusatz von Pernitrosocampher zu einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phenol bewirkt nach kurzer Zeit Purpurrot-Färbung der Flüssigkeit; verdünnt man dann mit Wasser und übersättigt rasch mit starker Kalilauge, so erhält man eine tiefblaue bis grüne Flüssigkeit, die sich infolge Abscheidung des Farbstoffes rasch entfärbt; bei Zusatz von Alkohol geht der Farbstoff wieder in Lösung (SCHOLL, *A.* **345**, 368; vgl. ANGELI, CAST., *R. A. L.* [5] **14** I, 675; ANGELUCCI, *G.* **36** I, 628).

b) Labile Form, $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot N:NO_2H}{CH}$ (?). *B.* Durch Ansäuern der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes, das man durch Erwärmen der stabilen Form mit alkoh. Kalilauge erhält (ANGELI, *G.* **26** II, 32; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 260). — Hellgelb. Schmilzt bei 65—70° (H., D.). — Verwandelt sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen in die stabile Form (ANGELI, *G.* **26** II, 32; H., D.). Versetzt man die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes unter gelindem Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung, so erfolgt glatte Oxydation zu d-Camphersäure (TIEMANN, *B.* **28**, 1081; MAHLA, T., *B.* **29**, 2811). Der labile Pernitrosocampher gibt die Eisenchloridreaktion und reagiert langsam mit Brom (H., D.). Beim Einleiten von Ammoniak in die Äther- oder Benzol-Lösung fällt das Ammoniumsalz aus (H., D.). — $NH_4C_{10}H_{15}O_2N_2$. Leicht löslich in Wasser; unbeständig (H., D.). — $KC_{10}H_{15}O_2N_2$. Hellgelbe (ANGELI, *R. A. L.* [5] **6** II, 26) Krystalle (aus Alkohol und Äther) (T.). Explodiert beim Erhitzen; löslich in kaltem Wasser (T.). Wird in wäßr. Lösung beim Stehen, rascher beim Erwärmen, hydrolysiert (T.; M., T.). — $AgC_{10}H_{15}O_2N_2$. Gelb. Schwärzt sich nach einigen Stunden unter Metallabscheidung und Bildung der Verbindung $C_{20}H_{30}O_4N_4$ (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 696; ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 42).

Verbindung $C_{20}H_{30}O_4N_4 = (C_{10}H_{15}O_2N_2)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Pernitrosocamphers in feuchtem Zustand durch spontane Zersetzung (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** I, 696; A., CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 42). — Prismen (aus Benzol). F: 168° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Äther (A., C., F.). — Entwickelt mit konz. Schwefelsäure N_2O (A., C., F.). Durch Einw. von Natriumäthylat entsteht ein Natriumsalz (s. u.), das sich wahrscheinlich von einer isomeren Form ableitet (A., C. F.).

Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_4Na_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{30}O_4N_4$ in Benzol beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 42). — Gelbe Masse. — Liefert mit verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von salpetriger Säure die Verbindung $C_{20}H_{29}O_2N_3$ (s. u.), mit Äthyljodid die Verbindung $C_{24}H_{38}O_4N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{24}H_{38}O_4N_4 = C_{20}H_{28}O_4N_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_4Na_2$ (s. o.) in alkoh. Lösung mit Äthyljodid (A., C., F., *R. A. L.* [5] **18** II, 43). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt gegen 140° unter Zers.

Verbindung $C_{20}H_{29}O_2N_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_4Na_2$ (s. o.) durch verd. Schwefelsäure (A., C., F., *R. A. L.* [5] **18** II, 43). — Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 142°. Schwach basisch. — Pikrat $C_{20}H_{29}O_2N_3 + 2\,C_6H_3O_7N_3$. F: 147°.

Substitutionsprodukte des d-Camphers.

Die Substitutionsprodukte des Camphers enthalten die Substituenten, soweit bekannt, an 3 verschiedenen Kohlenstoff-Atomen und werden demgemäß als α-, β- und π-Derivate unterschieden. Die α-Stellung entspricht in nebenstehendem Bezifferungsschema dem C-Atom 3, die π-Stellung einem der C-Atome 7^1 (die sterisch nicht gleichartig sind); der Ort der β-Substitution ist noch nicht eindeutig festgelegt, es kommen dafür die beiden C-Atome 1^1 und 6 in Frage (vgl. hierzu KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 371; KI., *Soc.* **69**, 913; FORSTER, *Soc.* **81**, 267; ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1469). Theoretisch ist infolge der sterischen Verschiedenwertigkeit der beiden H-Atome in 3, der beiden H-Atome in 6 und der beiden Methylgruppen 7^1 und $7^{1'}$ an diesen Stellen die Möglichkeit zur Bildung von je 2 Reihen diastereoisomerer Substitutionsprodukte gegeben; bis jetzt sind aber nur in der 3-Reihe diastereoisomere Verbindungen bekannt, die als α- und α'-Verbindungen unterschieden werden (LOWRY, *Soc.* **73**, 569). Viele 3-Substitutionsprodukte des Camphers sind nur in einer Form dargestellt, die dann allgemein als α-Form bezeichnet wird; in diesem Fall ist es meist nicht sicher, ob die Verbindung der α-Reihe oder der α'-Reihe angehört. Vgl. hierzu die Bemerkung bei α-Nitro-d-campher, S. 128.

$$\begin{array}{ccccc} & & C^{1^1} & & \\ & & | & & \\ C^6 & — & C^1 & — & C^2O \\ | & & | & & | \\ | & C^{7^1}— & C^7 & —C^{7^{1'}} & | \\ | & & | & & | \\ C^5 & — & C^4 & — & C^3 \end{array}$$

3-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CHCl}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, die als α- und α'-Chlor-d-campher bezeichnet werden.

a) α-Chlor-campher, „o-Chlor-campher" (in der älteren Literatur öfter auch als β-Chlor-campher bezeichnet) $C_{10}H_{15}OCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CHCl}$. *B.* Entsteht neben α'-Chlor-campher (S. 118), wenn man die aus 1200 g NaCl entwickelte Menge Chlor in ein Gemisch von 760 g Campher mit 230 g absol. Alkohol (CAZENEUVE, *C. r.* **94**, 1530; *Bl.* [2] **38**, 9) oder mit 380 g Methylalkohol (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 593) leitet. Durch 4-stdg. Erhitzen von Campher mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 100° in geschlossenem Rohr (DUBOIS, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **3**, 776; *J.* **1882**, 770). Aus „3-Chlor-pernitroso-campher" (S. 118) beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien (ANGELI, ANGELICO, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **12** I, 431). Entsteht sowohl aus α-Chlor-α'-brom-campher als auch aus α'-Chlor-α-brom-campher mit alkoholischem Kali oder mit Zink und Essigsäure (LOWRY, *Soc.* **73**, 579, 582). Aus 3-Chlor-campher-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1285) durch Erhitzen auf dem Wasserbad (R. SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 888). Neben anderen Produkten durch Einw. von methylalkoholischer Natronlauge auf 3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-ester (BRÜHL, *B.* **35**, 4117). — α-Chlor-campher riecht ähnlich wie Campher, schmeckt bitter. Harte rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol oder Äther). Monoklin sphenoidisch (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* [2] **44**, 161; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 688). Dimorph; verwandelt sich beim Erwärmen über 75° in eine andere krystallographische Modifikation; Umwandlungsgeschwindigkeit: PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 724; *G.* **35** I, 191. Krystallisationsgeschwindigkeit: BRUNI, PA., *R. A. L.* [5] **12** II, 124. F: 92—92,5° (BALBIANO, *R. A. L.* [4] **2**, 633; *G.* **17**, 96), 93° (CAZ., *Bl.* [3] **2**, 710), 93—94° (R. SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 888). Destilliert unter ganz geringer Zersetzung bei 244—247°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf (CAZ., *C. r.* **94**, 1531). Etwas löslich in heißem Wasser (leichter als Campher), sehr leicht in Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol (CAZ., *C. r.* **94**, 1531). Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 318. $[\alpha]_D^{20}$: +96,2° (in Alkohol, c = 5) (LOWRY, *Soc.* **73**, 583); $[\alpha]_D$: +106,5° (in Äthylenchlorid, p = 32,02) (PERKIN, *Soc.* **81**, 310). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 816. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 310.

α-Chlor-campher wird beim Erwärmen mit stark alkalischer Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad zu Camphersäure oxydiert (BALBIANO, *G.* **17**, 243). Beim Erhitzen von α-Chlor-campher mit konz. Salpetersäure erhält man als Hauptprodukte α-Chlor-α'-nitro-campher und Camphersäure (LOWRY, *Soc.* **73**, 988; vgl. CAZENEUVE, *C. r.* **96**, 589; *Bl.* [2] **39**, 503; R. SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 888). α-Chlor-campher läßt sich durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam, verkupfertes Zink) in Campher zurückverwandeln (CAZ., *Bl.* [2] **39**, 501). Beim Erhitzen von α-Chlor-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch von α-Chlor-α'-brom-campher und α'-Chlor-α-brom-campher, bei 5-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100—140° im Druckrohr ein Gemisch von α'-Chlor-α.β-dibrom-campher und α-Chlor-α'.β-dibrom-campher (vgl. S. 127) (LOWRY, *Soc.* **73**, 580, 584). Beim Erhitzen und schließlichen Destillieren von α-Chlor-campher mit $^1/_{10}$ Gewichtsteil $ZnCl_2$ erhält man als Hauptprodukt Carvacrol, außerdem ein bei 137° siedendes Produkt der Zusammensetzung C_9H_{16} (ÉTARD, *C. r.* **116**, 1137; *Bl.* [3] **9**, 1052; vgl. GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 339). Konz. Schwefelsäure löst α-Chlor-campher in der Kälte zunächst ohne Zersetzung (CAZ., *Bl.* [2] **39**, 503); wirkt sie bei 55—65° ein, so entstehen Produkte vom Charakter von

Phenolsulfonsäuren (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **3**, 678; **4**, 715; **5**, 651); werden diese Produkte mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entsteht 4.6-Dinitro-o-kresol ($OH:CH_3 = 1:2$) (CAZ., *Bl.* [3] **17**, 200; vgl. auch CAZ., *Bl.* [3] **7**, 251, 327; **9**, 30). Beim Erhitzen von α-Chlor-campher mit gesättigtem wäßr. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 180° erhielt CAZENEUVE (*Bl.* [3] **2**, 715) in geringer Menge eine Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ vom Schmelzp. ca. 180°. Beim Erhitzen von α-Chlor-campher mit Natronkalk bildet sich neben anderen Produkten Campher, während beim Überleiten der Dämpfe von α-Chlor-campher über rotglühenden Kalk neben einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen Phenol entsteht (CAZ., *Bl.* [2] **39**, 502). α-Chlor-campher geht in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali teilweise in den stereoisomeren α'-Chlor-campher (s. u.) über; in der alkoh.-alkal. Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen α-Chlor-campher (Hauptbestandteil), α'-Chlor-campher und einer gemeinsamen Enolform (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035; vgl. KIPPING, *P. Ch. S.* No. 293). Durch 80-stdg. Erwärmen von α-Chlor-campher mit alkoh. Kalilauge auf 80° oder durch Kochen mit alkoholischem Silbernitrat erfolgt keine Elimination des Chlors (CAZ., *C. r.* **94**, 1531); beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 180° entsteht erst Campher und dann Borneol (CAZ., *Bl.* [2] **39**, 502). Beim Kochen mit „aktiviertem" (vgl. bei Natriummethylat, Bd. I, S. 280) Natriummethylat in Xylol entsteht 3-Oxymethylen-campher (BRÜHL, *B.* **37**, 2075). α-Chlor-campher liefert beim Erhitzen mit Benzol unter allmählichem Zusatz von $AlCl_3$ neben anderen Produkten einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ (Bd. V, S. 620) (CHABRIÉ, *C. r.* **135**, 1348). Beim Erhitzen mit aromatischen Basen wirkt α-Chlor-campher auf diese teilweise oxydierend unter Farbstoffbildung ein (VITTENET, *Bl.* [3] **17**, 705). Beim Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (Syst. No. 2079) (BALBIANO, *R. A. L.* [4] **2**, 633; *G.* **17**, 96). — Über das physiologische Verhalten des α-Chlor-camphers vgl. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 546.

b) α'-Chlor-campher $C_{10}H_{15}OCl = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\CHCl\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben α-Chlorcampher (s. o.) beim Chlorieren einer alkoh. Campherlösung und findet sich in den Mutterlaugen, welche beim Ausscheiden und Umkrystallisieren des α-Chlor-camphers erhalten werden (CAZENEUVE, *C. r.* **95**, 1358; *Bl.* [2] **39**, 116). Durch teilweise Umlagerung des α-Chlor-camphers in alkoh.-alkal. Lösung (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035, 1037; vgl. KIPPING, *P. Ch. S.* No. 293). — α'-Chlor-campher riecht stechend und campherartig, schmeckt bitter. Mikroskopische, baumartig verzweigte Krystallbildungen (aus Alkohol), weich und zusammendrückbar wie Campher (CAZ.). Erweicht bei 95°, F: 100° (CAZ.); erweicht bei 94,5°, F: 100,5° (BALBIANO, *R. A. L.* [4] **2**, 633; *G.* **17**, 96). Destilliert bei 230—237° unter geringer Zers. (CAZ.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform, unlöslich in Wasser (CAZ.). Ist schwächer rechtsdrehend als α-Chlor-campher (CAZ.; LOWRY, *Soc.* **89**, 1042). — Wird beim Erwärmen mit stark alkal. Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad zu Camphersäure oxydiert (BA., *G.* **17**, 243). Lagert sich beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge zum großen Teil in α-Chlor-campher um (CAZ.; LOW.). Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoh. $AgNO_3$ (CAZ.). Reagiert mit Phenylhydrazin weniger leicht als α-Chlor-campher unter Bildung von 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (BA., *R. A. L.* [4] **2**, 634; *G.* **17**, 97).

3-Chlor-[d-campher]-imid $C_{10}H_{16}NCl = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:NH\\|\\CHCl\end{matrix}$. *B.* Aus „3-Chlor-pernitroso-campher" und Ammoniak (ANGELI, ANGELICO, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **12** I, 432). — Bräunt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. — Liefert mit verd. Mineralsäuren Ammoniak und 3-Chlor-campher (F: 92°), mit essigsaurem Semicarbazid das Semicarbazon des 3-Chlor-camphers.

3-Chlor-[d-campher]-oxim $C_{10}H_{16}ONCl = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\|\\CHCl\end{matrix}$. *B.* Aus „3-Chlor-pernitrosocampher" und Hydroxylamin (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 431). — Krystalle. F: 127°. — Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure; liefert bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure ein Chlorcampholensäurenitril (?). Regeneriert mit salpetriger Säure den „3-Chlor-pernitrosocampher".

3-Chlor-[d-campher]-semicarbazon $C_{11}H_{18}ON_3Cl = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\|\\CHCl\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Chlor-campher-imid und essigsaurem Semicarbazid (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 432). — F: 183°.

„3-Chlor-pernitroso-d-campher" $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\|\\CHCl\end{matrix}$. *B.* Aus „Pernitrosocampher" (S. 115) durch Chlor in HCl-gesättigtem Eisessig bei Gegenwart von etwas Jod und Eisenfeile (ANGELI, SCURTI, *R. A. L.* [5] **12** I, 430). — Nadeln (aus Petroläther). F: 127° (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 431). — Gibt mit $KMnO_4$ Camphersäure, mit konz. Schwefelsäure unter N_2O- und HCl-Entwicklung Isocamphenon, mit verdünnten Säuren oder mit

Alkalien unter N_2O-Entwicklung 3-Chlor-campher (F: 92°), mit Hydroxylamin das Oxim des 3-Chlor-camphers, mit NH_3 3-Chlor-campher-imid, mit Alkalien in alkoholischer Lösung den „Iso-3-chlor-pernitroso-campher" (s. u.) (A., A., C.).

„**Iso-3-chlor-pernitroso-d-campher**" $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$. *B.* Aus „3-Chlor-pernitroso-campher" (s. o.) mit Alkalien in alkoh. Lösung (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 432). — Nadeln. F: 75°. — Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlorcampher, HCl und anderen Produkten. Durch Auflösen in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Sodalösung entsteht der isomere „Pseudo-3-chlor-pernitrosocampher". Mit Pikrinsäure in Alkohol entsteht das Pikrat des „Pseudo-3-chlor-pernitrosocamphers". — $KC_{10}H_{14}O_2N_2Cl$.

„**Pseudo-3-chlor-pernitroso-d-campher**" $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$. *B.* Aus dem isomeren „Iso-3-chlor-pernitrosocampher" (s. o.) durch Lösen in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Sodalösung (A., A., C., *R. A. L.* [5] **12** I, 432). Das Pikrat entsteht aus „Iso-3-chlor-pernitrosocampher" in Alkohol mit Pikrinsäure. — Gelbliche Krystalle. Schmilzt gegen 90°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — Liefert mit Zink und Essigsäure eine in der Wärme FEHLINGsche Lösung reduzierende Base. Gibt mit salpetriger Säure ein unbeständiges Nitrit. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht α-Chlor-α'-nitro-campher. Reagiert nicht mit Acetyl- oder Benzoylchlorid. — $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl + HCl$. Weiße Nadeln. F: 162°. Wird durch Wasser dissoziiert. — **Pikrat.** Nadeln. F: 155°.

6 oder 1¹-Chlor-d-campher, β-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus „Oxycamphen" (Bd. VI, S. 100) und Chlor in Natriumacetat enthaltendem Eisessig (FORSTER, *Soc.* **81**, 272). — Prismen (aus Alkohol). F: 132,5°. Leicht flüchtig mit Dampf, die Dämpfe riechen schwach nach Campher. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig, weniger leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: $+40,7°$ (0,5019 g in 25 ccm absol. Alkohol).

ClHC—C(CH₃)—CO | C(CH₃)₂ | H₂C—CH——CH₂ oder H₂C·C(CH₂Cl)·CO | C(CH₃)₂ | H₂C·CH——CH₂

β-Chlor-[d-campher]-oxim $C_{10}H_{16}ONCl = C_8H_{13}Cl<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von β-Chlor-campher mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **81**, 272). — Farblose Krystalle (aus Alkohol), isomorph mit denen des β-Brom-[d-campher]-oxims. F: 134°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: $-58,1°$ (0,5015 g in 25 ccm Chloroform).

7¹-Chlor-d-campher, π-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl$ = H₂C—C(CH₃)——CO | C(CH₃)·CH₂Cl | H₂C—CH————CH₂. *B.* 2 g Campher-π-sulfochlorid (Syst. No. 1572) erhitzt man auf ca. 175° bis schließlich ca. 190° und destilliert mit Dampf (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 377). Durch Reduktion von α.π-Dichlor-campher (S. 120) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (K., P., *Soc.* **67**, 389). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos, entwickelt aber beim Erwärmen einen an Campher und Terpentinöl erinnernden Geruch. Tetragonale(?) Prismen (durch langsame Sublimation oder aus Essigester + Petroläther). F: 139—139,3°. Leicht löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: $+99,88°$ (in Chloroform, c = 2,3528).

x-Chlor-d-campher $C_{10}H_{15}OCl$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Schütteln von Campher mit einer konz. wäßr. Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, *A.* **146**, 81; CAZENEUVE, *Bl.* [3] **2**, 710). — Weiche Krystalle (aus Chloroform). F: 124—125° (C.). Siedet bei 220° unter geringer Zersetzung (C.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (C.), unlöslich in Wasser (W.). $[\alpha]_D$: $+40°$ (C.). — Liefert bei ½-stdg. Kochen mit rauchender Salpetersäure Chlornitrocampher und Camphersäure (C.). Durch Destillation über Zinkstaub entsteht Cymol (C.). Spaltet beim Kochen mit Wasser geringe Mengen HCl ab; bei 24-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht neben anderen Produkten Campher (C.). Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge langsam zersetzt unter Bildung von Campher und anderen Produkten (C.; vgl. W.). Durch 24-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 150° entsteht eine widerlich riechende, leicht oxydable Base (C.). Kalte konz. Schwefelsäure wirkt unter Entwicklung von HCl ein (C.).

3.3-Dichlor-d-campher, α.α'-Dichlor-d-campher $C_{10}H_{14}OCl_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CCl_2\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht neben 3.x-Dichlor-campher (S. 920), wenn man ein Gemisch von 76 Tln. Campher und 23 Tln. absol. Alkohol bei 80—90° mit Chlor sättigt (CAZENEUVE, *C. r.* **94**, 731; *Bl.* [2] **37**, 454). Derselbe (?) Dichlorcampher entsteht durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid

auf Campher bei 100° (DUBOIS, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **3**, 778; *J.* **1882**, 770). — Der Geruch des α.α'-Dichlor-camphers erinnert an Chlor und Campher, der Geschmack ist schwach stechend. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (C., MOREL, *Bl.* [2] **44**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 690). F: 96° (C., *C. r.* **94**, 1362; *Bl.* [2] **37**, 456). Sublimiert bei höherem Erhitzen, zersetzt sich oberhalb 200° unter Entwicklung von HCl (C., *Bl.* [2] **37**, 456). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser und Eisessig; schwer löslich in stark gekühltem Alkohol, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, CS_2 und heißem Alkohol (C., *Bl.* [2] **37**, 456). $[\alpha]_j$: +57,3° (in Alkohol oder Chloroform) (C., *C. r.* **94**, 1362; *Bl.* [2] **37**, 456).

3.7¹-Dichlor-d-campher, α.π-Dichlor-d-campher $C_{10}H_{14}OCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Chlor-campher-π-sulfochlorid (Syst. No. 1572) durch ¹/₄-stdg. Erhitzen auf 160° bis 180° (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 389). — Geruchlose Prismen (aus kaltem Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 692). F: 118—118,5°. Flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert leicht. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D$: +86,74° (in Chloroform, p = 4,1504). — Wird in alkoh. Lösung durch Natriumamalgam zu π-Chlor-campher reduziert.

$H_2C—C(CH_3)———CO$
$\quad | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Cl$
$H_2C—CH————CHCl$

3.x-Dichlor-d-campher $C_{10}H_{14}OCl_2$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Findet sich in den alkoh. Mutterlaugen von der Darst. des α.α'-Dichlor-camphers (s. o.) aus Campher und Chlor in Alkohol (CAZENEUVE, *C. r.* **94**, 1360; *Bl.* [2] **38**, 8). — Weiche, baumartig verzweigte Krystallbildungen (aus Alkohol bei starker Abkühlung). Erweicht bei 70°, F: 77°. In kaltem Alkohol viel leichter löslich als α.α'-Dichlor-campher. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2, Benzol. $[\alpha]_j$: +57,4° (in Alkohol), +60,6° (in Chloroform).

3.x.x-Trichlor-d-campher $C_{10}H_{13}OCl_3$. *B.* Man sättigt geschmolzenen α-Chlorcampher auf dem Wasserbad mit Chlor (CAZENEUVE, *C. r.* **99**, 609; *J.* **1884**, 1063). — Krystalle (aus Alkohol mit Wasser) von schwachem Geruch. F: 54°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, CS_2, Chloroform. $[\alpha]_j$: +64° (in 4,57 %iger alkoh. Lösung).

3-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\CHBr\end{smallmatrix}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, die als α- und α'-Brom-campher bezeichnet werden. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **27** II, 121, zur Konfiguration der Stereoisomeren vgl. LOWRY, *Soc.* **73**, 570.

a) α-Brom-campher, „o-Brom-campher" $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\CHBr\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen der durch Addition von Brom an Campher entstehenden Verbindung $C_{10}H_{16}O + Br_2$ (S. 109) (SWARTS, *J.* **1862**, 462; PERKIN, *Soc.* **18**, 92; *A. Spl.* **4**, 124); läßt sich auch unmittelbar erhalten, wenn man Campher mit allmählich zugesetztem Brom auf dem Wasserbad erhitzt (ARMSTRONG, MATTHEWS, *Chem. N.* **37**, 4) oder mit Brom im geschlossenen Rohr 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt (Sw., *J.* **1862**, 463; *Z.* **1866**, 628; *J.* **1866**, 622); ferner aus Campher und Brom in Gegenwart von Alkohol (MARSH, *Soc.* **57**, 828). Durch gelindes Erwärmen von α.α'-Dibrom-campher (S. 125) mit alkoh. Kali (R. SCHIFF, *B.* **14**, 1377). Aus Oxymethylencampher und Brom in alkal. Lösung (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 345; BRÜHL, *B.* **37**, 2157, 2175). Aus α-Brom-campher-α-carbonsäure beim Erhitzen für sich, beim Kochen der alkoh. oder wäßr.-alkoh. Lösung, beim Kochen mit Barytwasser (DE SANTOS E SILVA, *B.* **6**, 1093), ferner bei mehrstündigem Stehen mit überschüssiger alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (ASCHAN, *B.* **27**, 1445). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 300 Tln. Campher in 180 Tln. Chloroform 320 Tle. Brom und läßt mehrere Stunden in der Kälte stehen, wobei sich ein Krystallbrei der Verbindung $C_{10}H_{16}O + Br_2$ bildet; dann erhitzt man im Wasserbad, wobei Bromwasserstoff, Brom und Chloroform sich verflüchtigen und Bromcampher zurückbleibt, wäscht diesen mit Alkohol und krystallisiert aus Äther (KELLER, *Ch. Z.* **4**, 156; *J.* **1880**, 726; vgl. MAISCH, *J.* **1873**, 499; GAULT, *J.* **1874**, 538). Man erhitzt 150 g gepulverten Campher auf dem Wasserbad, versetzt mit 160 g Brom in anfänglich kleinen Portionen, gießt nach Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung in Wasser und krystallisiert aus Methylalkohol (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 576; vgl. ARMSTRONG, MATTHEWS, *Chem. N.* **37**, 4).

α-Brom-campher riecht schwach nach Campher, der Geschmack erinnert mehr an Terpentinöl als an Campher (PERKIN). Spröde Prismen (aus Alkohol); monoklin sphenoidisch (FRIEDEL, *A. ch.* [5] **14**, 110; BODEWIG, *Z. Kr.* **5**, 571; v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **6**, 85; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 688). Monotrop-dimorph; isodimorph mit α-Chlor-campher (PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 724; *G.* **35** I, 191). Krystallisationsgeschwindigkeit: BRUNI, PADOA, *R. A. L.* [5] **12** II,

123; PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 336. F: ca. 76° (SWARTS, *J.* **1862**, 463), 76,3° (HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 395), 76—77° (PERKIN, *Soc.* **18**, 93; *A. Spl.* **4**, 125). Siedet bei 274° unter geringer Zers. (PE.). Sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Nädelchen (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 110). D_4: 1,44—1,45 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1073); D: 1,452 (RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 715). 100 Tle. Alkohol lösen bei 15° ca. 12 Tle., bei 25,5° ca. 20, bei 40,5° ca. 51, bei 50° ca. 130 und bei 61° über 700 Tle. α-Brom-campher (MULLER, *A. ch.* [6] **27**, 409). 100 ccm der gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 20° 14,9 g α-Brom-campher (LOWRY, *Soc.* **89**, 1037). Leicht löslich in Äther (SW., *J.* **1862**, 463), sehr leicht in $CHCl_3$, CCl_4, Benzol (DE MONTG., *A. ch.* [5] **14**, 109). Brechung der Lösungen von α-Brom-campher in Benzol und Alkohol: KANNONIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 333, 348. Brechung und Dispersion in Alkohol: GLADSTONE, *Soc.* **59**, 590; in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 318. $[\alpha]_D$: +145,34° (in Äthylenchlorid, p = 43,75) (PERKIN, *Soc.* **81**, 311); $[\alpha]_D^{10}$: +139° (in Alkohol, 0,3395 g in 27,9 ccm Lösung) (DE MONTG., *A. ch.* [5] **14**, 110). Für c = 10 ist $[\alpha]_D^{18}$: +134,8° in Alkohol, +135,9° in Äther, +141,5° in Aceton, +139,8° in Essigester, +120,5° in Benzol (WALDEN, *B.* **38**, 400). $[\alpha]_D^{19}$: +117,1° (in Benzol, 0,4195 g in 25 ccm Lösung) (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 76). Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Konzentrationen in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und Benzol: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 55. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 818. α-Brom-campher ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). Magnetische Rotation in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 310. Dielektrizitätskonstante: RUDOLFI, *Ph. Ch.* **66**, 715. Dichten, Dielektrizitätskonstanten und Schmelzdiagramm der Gemische mit Naphthalin: RUDOLFI.

α-Brom-campher gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkal. Lösung Camphersäure (BALBIANO, *G.* **17**, 242; ALVISI, *G.* **22** I, 267). Mit kalter konz. Salpetersäure verbindet er sich unter Verflüssigung (DE MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] **14**, 110; R. SCHIFF, MAISSEN, *G.* **10**, 324); beim Erhitzen mit Salpetersäure entstehen Camphersäure, α-Brom-α'-nitro-campher (R. SCHIFF, *B.* **13**, 1402; R. SCHIFF, MAISSEN, *G.* **10**, 324; CAZENEUVE, *Bl.* [2] **42**, 69) und α.α'-Dibrom-campher (LOWRY, *Soc.* **73**, 988). Durch Reduktion mit Natrium oder Natriumamalgam und Alkohol entsteht Campher (DE MONTG., *A. ch.* [5] **14**, 110). Erhitzt man α-Brom-campher in Toluollösung mit Natrium und behandelt das Reaktionsgemisch mit Wasser, so erhält man: Campher, Borneol, Dicampher $C_{20}H_{30}O_2$ (Syst. No. 672), Dicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2$ (Syst. No. 673), Camphenoncamphensäure $C_{20}H_{30}O_3$ (Syst. No. 1295), trans-β-Dicamphandisäure $C_{20}H_{32}O_4$ (Syst. No. 968) und α-Dicamphandisäureanhydrid $C_{20}H_{30}O_3$ (Syst. No. 2478) (ODDO, *G.* **27** I, 150; vgl. auch R. SCHIFF, *B.* **13**, 1407; ODDO, *G.* **23** II, 314; Höchster Farbw., D. R. P. 94498; *Frdl.* **4**, 1310). Behandelt man α-Brom-campher in äther. Lösung mit Natriumamid unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2, so erhält man Campher-carbonsäure-(3) (BRÜHL, *B.* **36**, 1307). Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher s. u. Brom liefert mit α-Brom-campher in der Kälte ein Additionsprodukt (S. 122) (PERKIN, *Soc.* **18**, 94; *A. Spl.* **4**, 126). Beim Erwärmen von α-Brom-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad (LOWRY, *Soc.* **73**, 587) oder in Chloroformlösung unter Rückfluß (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 482, 486) entsteht α.α'-Dibrom-campher, während man bei 6—10-stdg. Erhitzen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 110—120° α.β-Dibrom-campher erhält (K., SP., *M.* **4**, 486; vgl. K., SP., *M.* **3**, 207; SWARTS, *Z.* **1866**, 628; *J.* **1866**, 622; *B.* **15**, 1622, 2135); erhitzt man mit 1 Mol.-Gew. Brom in geräumigen geschlossenen Röhren, so kann, wenn der Druck des bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoffs nicht zu groß wird, auch α.α'-Dibrom-campher entstehen (K., SP., *M.* **3**, 207; **4**, 486). PCl_5 wirkt auf α-Brom-campher selbst bei 100° nicht ein (R. SCHIFF, *B.* **14**, 1378; KACHLER, SPITZER, *M.* **3**, 205). Durch Einw. von 10 $^0/_0$iger rauchender Schwefelsäure auf α-Brom-campher entsteht α-Brom-campher-π-sulfonsäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **63**, 577); behandelt man α-Brom-campher in Chloroformlösung mit 70 $^0/_0$iger rauchender Schwefelsäure, so enthält das Reaktionsprodukt α-Brom-camphersulfolacton (S. 122) (REVIS, KIPPING, *P. Ch. S.* No. 172). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf α-Brom-campher entstehen α-Brom-campher-π-sulfonsäure (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 356; vgl. MARSH, *Soc.* **57**, 833; MARSH, COUSINS, *Soc.* **59**, 970) und geringe Mengen Campholencarbonsäure-sulfonsäure (Syst. No. 1584) (HARVEY, LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1102). Beim Erwärmen von α-Brom-campher mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 130° im geschlossenen Rohr erhält man ein Gemisch von α-Chlor-α'-brom-campher und α'-Chlor-α-brom-campher (LOWRY, *Soc.* **73**, 577). α-Brom-campher liefert beim Erwärmen mit freiem Hydroxylamin Campheroxim (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* **18**, 1635). Kocht man 10 g α-Brom-campher mit 8 g Hydroxylaminhydrochlorid und 16 g geschmolzenem Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung 14 Stunden am Rückflußkühler, so erhält man das α- und β-Dioxim des Campherchinons (Syst. No. 668) (ANGELICO, MONTALBANO, *R. A. L.* [5] **9** II, 50; *G.* **30** II, 300; FORSTER, *Soc.* **83**, 514). Beim Erhitzen von α-Brom-campher mit P_2O_5 entsteht neben anderen Produkten Phosphortribromid (MOUREU, *Bl.* [3] **17**, 552). Erhitzt man α-Brom-campher mit Zinkchlorid auf 150—160°, so erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung einen bei 137,6° siedenden Kohlenwasserstoff (R. SCHIFF, *B.* **13**, 1407; *G.* **10**, 317; vgl. GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 339; ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3207) und ein wahrscheinlich

Carvacrol enthaltendes Phenolgemisch (R. SCH., *B.* **13**, 1408; *G.* **10**, 321; **11**, 532). In alkoh.-alkal. Lösung geht α-Brom-campher zum geringen Teil in α'-Brom-campher über (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035). Bei langem Kochen von α-Brom-campher mit alkoh. Kali verharzt ein Teil, ein anderer Teil wird zu Campher reduziert (CZERNY, *B.* **33**, 2290; vgl. R. SCHIFF, *B.* **13**, 1406). Mit „aktiviertem" Natriummethylat in heißem Xylol, Toluol oder Benzol entsteht Oxymethylencampher (BRÜHL, *B.* **37**, 2074). Mit Amylnitrit und Natriumäthylat in kalter alkoh. Lösung reagiert α-Brom-campher unter Bildung von gewöhnlichem Isonitrosocampher (Syst. No. 668) (CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **93**, 40). Durch 24-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Brom-campher in Toluollösung mit 1 At.-Gew. Magnesium und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial Borneol, Campher, Dicampher und Dicamphochinon (ODDO, *B.* **37**, 1570; *G.* **34** II 47; vgl. MALMGREN, *B.* **36**, 2611); in siedendem Xylol entstehen bei dieser Reaktion Campher, Borneol (?) und Dicamphochinon (MALMGREN, *B.* **36**, 2609; BRÜHL, *B.* **37**, 749). In siedendem absol. Äther entsteht als Hauptprodukt das in Äther lösliche Ätherat des Campheryl-magnesiumbromids (Syst. No. 2337) (BRÜHL, *B.* **37**, 2170; vgl. MALMGREN, *B.* **36**, 2611). Behandelt man Gemische von α-Brom-campher und Alkylhaloiden, am besten CH_3I, in äther. Lösung mit Magnesium, so erhält man neben anderen Produkten Dicampherpinakon (Bd. VI, S. 973) (MALMGREN, *B.* **36**, 2624). Brombenzol reagiert mit α-Brom-campher und Magnesium in Äther unter Bildung von 2.2'-Dioxy-2.2'-diphenyl-dicamphanyl-(3.3') (Bd. VI, S. 1049) (MALMGREN, *B.* **36**, 2627). Das durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther erhältliche Gemisch liefert mit Acetaldehyd (neben anderen Produkten) Methyl-campheryl-carbinol (Syst. No. 740); mit Benzaldehyd 3-Benzoyl-campher (Syst. No. 674); mit Aceton Dimethyl-campheryl-carbinol (Syst. No. 740); mit Benzophenon Diphenyl-campheryl-carbinol (Syst. No. 754); mit Campher 2-Campheryl-camphanol-(2) (Syst. No. 748); mit Ameisensäureamylester 3-Formyl-campher (Syst. No. 668); mit Essigester Methyl-dicampheryl-carbinol (Syst. No. 776) und 3-Acetyl-campher (Syst. No. 668); mit Essigsäureanhydrid und mit Acetylchlorid etwas 3-Acetyl-campher; mit Kohlendioxyd Campher-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1285) (MALMGREN, *B.* **36**, 2620). α-Brom-campher reagiert mit Magnesium und überschüssigem Essigester auch ohne Lösungsmittel unter Bildung von 3-Acetyl-campher (BRÜHL, *B.* **37**, 751). 3-Acetyl-campher entsteht auch durch Einw. von Zink auf ein äquimolekulares Gemisch von α-Brom-campher und Essigester in Äther, weniger gut in Xylol (BR., *B.* **37**, 755). Beim Erwärmen von α-Brom-campher mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhält man 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (Syst. No. 2079) (BALBIANO, *R. A. L.* [4] **2**, 106; *G.* **16**, 137; **17**, 244).

Über das physiologische Verhalten des α-Brom-camphers vgl. ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 547.

Verbindung $C_{10}H_{15}OBr + Br_2$ (?). *B.* Aus α-Brom-campher und Brom in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **18**, 94; *A. Spl.* **4**, 126; vgl. SWARTS, *Z.* **1866**, 628; *J.* **1866**, 622). — Krystallinisch; zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von HBr (P.).

α-Brom-camphersulfolacton $C_{10}H_{13}O_4BrS$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von α-Brom-campher in Chloroform mit rauchender Schwefelsäure von $70^0/_0$ Anhydridgehalt (REVIS, KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 172; *Chem. N.* **75**, 44). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform und Essigester). F: ca. 290°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Chloroform und Essigester. — Wird weder durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4), noch durch kalte Kalilauge (D: 1,3) angegriffen.

b) α'-Brom-campher, von MARSH (*Soc.* **57**, 828) als „β-Brom-campher" bezeichnet $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\CHBr\end{matrix}$. Anscheinend nicht völlig rein erhalten; vgl. LOWRY, *Soc.* **89**, 1042. — *B.* Neben α-Brom-campher durch Einw. von Brom auf Campher in Gegenwart von Alkohol; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Alkohol, worin die α'-Verbindung leichter löslich ist (M., *Soc.* **57**, 828). Entsteht auch in geringer Menge durch Umlagerung von α-Brom-campher in alkoh.-alkal. Lösung (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035). — Weiche campherähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 61°; flüchtig mit Wasserdampf (M., *Soc.* **57**, 829). Destilliert unter geringer Bromwasserstoffabspaltung bei 265° und geht dabei zum Teil in α-Brom-campher über; bei der Destillation im Vakuum erfolgt diese Umlagerung nicht (M., *Soc.* **57**, 830). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, CS_2, Petroläther, Eisessig (M., *Soc.* **57**, 829). Nach MARSH (*Soc.* **57**, 969) ist $[\alpha]_D = +29,4^0$, doch ist die reine Verbindung nach LOWRY (*Soc.* **89**, 1042) wahrscheinlich linksdrehend. Gleichgewicht mit α-Brom-campher in alkoh.-alkal. Lösung: LOWRY, *Soc.* **89**, 1037.

„3-Brom-pernitroso-d-campher" $C_{10}H_{15}O_2N_2Br = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\CHBr\end{matrix}$. *B.* Neben „Iso-3-brom-pernitrosocampher" (S. 123) (ANGELICO, MONTALBANO, *R. A. L.* [5] **9** II, 47; *G.* **30** II, 284) durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine kalte, mit trocknem Bromwasserstoff gesättigte Eisessiglösung von „Pernitrosocampher" (S. 115) (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 46). —

Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). Rhombisch (bisphenoidisch?) (BOERIS, *Z. Kr.* **40**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 698). F: 114° (ANGELI, R.; ANGELICO, M.). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. sodaalkal. Lösung entsteht Camphersäure (ANGELICO, M.). Beim Eintragen in eiskalte konz. Schwefelsäure wird unter Abspaltung von N_2O und HBr Isocamphenon (S. 163) gebildet (ANGELI, R.; ANGELICO, M.). Aus der Lösung in wäßr. Alkalien (ANGELICO, M.) oder der mit Wasser verd. Lösung in alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge (ANGELI, R.) wird durch Essigsäure oder verd. Schwefelsäure „Iso-3-brom-pernitrosocampher" gefällt. Mit Hydroxylamin entstehen in alkoh.-alkal. Lösung Campherchinon-β-dioxim, bei Gegenwart von Natriumacetat α- und β-Dioxim (vgl. FORSTER, *Soc.* **83**, 514), wahrscheinlich auch γ-Dioxim des Campherchinons, daneben in kleiner Menge eine alkaliunlösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 208° (ANGELICO, M.).

„Iso-3-brom-pernitroso-d-campher" $C_{10}H_{15}O_2N_2Br$. *B.* Entsteht neben „3-Brompernitrosocampher" bei Einw. von Brom auf „Pernitrosocampher" in kalter, mit trocknem Bromwasserstoff gesättigter Eisessiglösung (ANGELICO, MONTALBANO, *R. A. L.* [5] **9** II, 47; *G.* **30** II, 284). Scheidet sich aus, wenn man die Lösung des „3-Brom-pernitrosocamphers" in wäßr. Alkalien (ANGELICO, M.) oder die mit Wasser verd. Lösung desselben in alkoh. Kalilauge oder Natronlauge (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 46) mit Essigsäure oder verd. Schwefelsäure ansäuert. — Farblose Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (BOERIS, *G.* **30** II, 291; *Z. Kr.* **40**, 105; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 699). F: 67° (ANGELI, R.; ANGELICO, M.). In Alkohol leichter löslich, als „3-Brom-pernitrosocampher" (ANGELICO, M.). — Wird durch kalter konz. Schwefelsäure leichter als „3-Brom-pernitrosocampher" in Isocamphenon, N_2O und HBr zerlegt (ANGELI, R.; ANGELICO, M.). Verhält sich gegen salzsaures Hydroxylamin und Natriumacetat wie „3-Brom-pernitrosocampher" (ANGELICO, M.).

6 oder 1¹-Brom-d-campher, β-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr$, s. nebenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. FORSTER, *Soc.* **81**, 267; ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1469.

```
BrHC—C(CH3)—CO          H2C—C(CH2Br)—CO
  |   C(CH3)2  |    oder  |   C(CH3)2   |
H2C—CH———————CH2        H2C—CH————————CH2
```

— *B.* Aus Campher-β-sulfobromid (Syst. No. 1572) durch Erhitzen auf 130°, am besten durch kurzes Kochen der Lösung in Xylol (A., L., *Soc.* **81**, 1464). Aus „Oxycamphen" (Bd. VI, S. 100) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (FORSTER, *Soc.* **81**, 269). — Prismen (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (A., L., *Soc.* **81**, 1466; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 693). F: 78° (F.; A., L., *Soc.* **81**, 1465). Leicht flüchtig mit Wasserdampf, die Dämpfe riechen schwach nach Campher (F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und Petroläther (F.). Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 1465. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (0,5014 g in 25 ccm Chloroform), +19,1° (0,5012 g in 25 ccm absol. Alkohol) (F.); $[\alpha]_D^{14}$: +19,2° (in Aceton, c = 3,33) (A., L., *Soc.* **81**, 1465). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 816, 818. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 1465. — Bei Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen α.β-Dibrom-α'-nitro-campher und β-Brom-camphersäure; Kochen mit HNO_3 und Silbernitrat führt zur Bildung von Isocamphoronsäure (A., L., *Soc.* **81**, 1467, 1468). Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig zu Campher reduziert (F.). Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad entsteht α.β-Dibrom-campher (F.). In konz. Jodwasserstoffsäure oder konz. Schwefelsäure ist β-Brom-campher ohne Veränderung löslich (F.). 8-stdg. Erwärmen mit alkoh. Kalilauge führt zur Bildung von α-Campholensäure (F.).

Oxim $C_{10}H_{16}ONBr = C_{10}H_{15}Br:N\cdot OH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von β-Bromcampher mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **81**, 271). — Blättchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, sehr wenig in heißem Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: −73,5° (0,5017 g in 25 ccm Chloroform). — Löslich in 50%iger Schwefelsäure; verändert sich nicht beim Erwärmen der Lösung, ebensowenig beim Erhitzen der Lösung in alkoh. Kalilauge.

7¹-Brom-d-campher, π-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr$ =

```
H2C—C(CH3)————CO
 |  C(CH3)·CH2Br |
H2C—CH——————————CH2
```

B. Durch 5—7 Minuten langes Erhitzen von je 4 g Campher-π-sulfobromid auf ca. 155° (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 382). Neben anderen Produkten durch Reduktion von α.π-Dibrom-campher mit Natriumamalgam und Alkohol oder Zinkstaub und Essigsäure (REVIS, KIPPING, *P. Ch. S.* No. 163). — Polymorph; die stabile Form bildet tetragonale Prismen (aus Ligroin), F: 93,4°; durch langsame Abkühlung der Schmelze, zuweilen auch durch rasche Krystallisation aus warmem verd. Alkohol erhält man eine bei 60—63° schmelzende labile Form, die sich in Berührung mit der hochschmelzenden Form rasch in diese umwandelt (K., P., *Soc.* **67**, 383; *Z. Kr.* **25**, 437). Flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert leicht; leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln; $[\alpha]_D^{15}$: +116,01° (in Chloroform, c = 6,1204)

(K., P., *Soc.* **67**, 382). — Oxim. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124,5°; leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol (R., K., *P. Ch. S.* No. 163).

x-Brom-d-campher $C_{10}H_{15}OBr$. Wahrscheinlich nicht einheitlich; vgl. ALVISI, *G.* **22 I**, 267. — *B.* Beim Schütteln von Campher mit einer konz. wäßr. Lösung von unterbromiger Säure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **2**, 713). — Krystalle (aus Chloroform). F: 144—145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: $+40°$ (in 93%igem Alkohol, c = 5,5).

3-Chlor-3-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr = C_8H_{14}<{CO \atop CClBr}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) α-Chlor-α'-brom-campher. *B.* Neben α'-Chlor-α-brom-campher durch Erwärmen von α-Chlor-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad (LOWRY, *Soc.* **73**, 577; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [2] **44**, 118) oder durch Erhitzen von α-Brom-campher mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf ca. 130° in geschlossenem Rohr (L.). — Prismen aus Alkohol oder Essigester) oder sechseckige Blättchen (aus Äther oder Chloroform). Rhombisch bisphenoidisch (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 690). F: 61° (L.). $[\alpha]_D$: $+10°$ (in Chloroform, c = 10). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 818. — Durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Chlor-campher (L.).

b) α'-Chlor-α-brom-campher. Wurde nicht frei von der stereoisomeren Verbindung (s. o.) erhalten. — *B.* S. o. bei α-Chlor-α'-brom-campher. — Leichter löslich als die stereoisomere Verbindung und ihr isomorph (LOWRY, *Soc.* **73**, 582). F: ca. 55°. $[\alpha]_D$: $> +64°$ (in Chloroform, c = 10). — Lagert sich beim Erhitzen auf 220° oder bei 20-stdg. Erhitzen mit Eisessig-HCl auf 100° nicht um.

6 oder 1^1-Chlor-3-brom-d-campher, β-Chlor-α-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr$, s. nebensteh. Formeln.

```
ClHC—C(CH3)—CO            H2C—C(CH2Cl)—CO
 |    C(CH3)2  |      oder   |    C(CH3)2    |
H2C—CH———CHBr             H2C—CH————CHBr
```

B. Durch Erwärmen von 5 g β-Chlor-campher (S. 119) mit 5 g Brom auf dem Wasserbad (FORSTER, *Soc.* **81**, 273). — Prismen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: $+126,5°$ (0,5021 g in 25 ccm Chloroform).

7^1-Chlor-3-brom-d-campher, π-Chlor-α-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)————CO
 |   C(CH3)·CH2Cl |
H2C—CH—————CHBr
```

Nicht völlig rein erhalten. — *B.* Durch vorsichtiges Erhitzen von je 2 g α-Brom-campher-π-sulfochlorid bis zur beginnenden Dunkelfärbung (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 394). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 692). F: 132—133° (K., P.). — Gibt mit Salpetersäure π-Chlor-α-brom-α'-nitro-campher (LOWRY, *Soc.* **89**, 1041).

3-Chlor-6 oder 1^1-brom-d-campher, α-Chlor-β-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr$, s. nebenstehende Formeln.

```
BrHC—C(CH3)—CO            H2C—C(CH2Br)—CO
 |    C(CH3)2  |      oder   |    C(CH3)2    |
H2C—CH———CHCl             H2C—CH————CHCl
```

B. Durch 5-stdg. Erhitzen von 6 g α-Chlor-campher (S. 117) mit 5 ccm Brom auf 120° im geschlossenen Rohr (LOWRY, *Soc.* **73**, 587; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [2] **44**, 116). Durch Erhitzen von α-Chlor-campher-β-sulfobromid (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1452). — Nadeln (aus Alkohol) oder Täfelchen (aus Äther oder kaltem Alkohol). Rhombisch (CAZ., MOREL, *Bl.* [2] **44**, 164). F: 98° (C.; L.). Nicht unzersetzt destillierbar (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol und Äther (C.). $[\alpha]_D^{15}$: $+69,8°$ (in Chloroform, c = 5), $+42,0°$ (in Benzol, c = 5) (L.). — Geht in alkoholisch-alkalischer Lösung zum geringen Teil in eine stereoisomere Form (linksdrehenden α'-Chlor-β-brom-campher?) über (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035). Zersetzung durch heiße alkoh. Kalilauge: C. Reagiert nicht beim Erhitzen mit alkoh. Silbernitrat, alkoh. Silberacetat oder alkoh. Ammoniak (C.).

3-Chlor-7^1-brom-d-campher, α-Chlor-π-brom-d-campher $C_{10}H_{14}OClBr$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)————CO
 |   C(CH3)·CH2Br |
H2C—CH—————CHCl
```

B. Durch ca. 5 Minuten langes Erhitzen von je 5 g α-Chlor-campher-π-sulfobromid auf 150° (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 393). — Flache Nadeln (aus heißem Alkohol) oder Prismen (aus kaltem Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 692). F: 138—138,5° (K., P.). $[\alpha]_D^{16}$: $+85,24°$ (in Chloroform, c = 6,716) (K., P.). Geht in alkoh.-alkal. Lösung zum geringen Teil in eine etwas stärkere rechtsdrehende stereoisomere Verbindung über (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035).

3.3-Dibrom-d-campher, *a.a'*-**Dibrom-d-campher** $C_{10}H_{14}OBr_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CBr_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht aus *a*-Brom-campher (S. 120) durch 2—3-monatiges Stehen mit 1 Mol.-Gew. Brom am Sonnenlicht im geschlossenen Rohr, wenn man von Zeit zu Zeit den entstandenen Bromwasserstoff entweichen läßt (SWARTS, *B.* **15**, 1623); ferner durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad (LOWRY, *Soc.* **73**, 587), mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform unter Rückfluß (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 482, 486) oder mit PBr_5 auf dem Wasserbad (Sw., *B.* **15**, 1621). — Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, *M.* **3**, 232; *Z. Kr.* **6**, 87; **7**, 588; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 691). F: 61° (K., SP., *M.* **3**, 207), 60° (LOWRY, *Soc.* **73**, 587), 59—61° (Sw., *B.* **15**, 1621). Sublimiert etwas beim Erhitzen über den Schmelzpunkt; zersetzt sich bei der Destillation unter HBr-Entwicklung; flüchtig mit Wasserdampf (K., SP., *M.* **3**, 211). So gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Essigester, Petroläther (K., SP., *M.* **3**, 211). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 22 Tle. *a.a'*-Dibrom-campher (Sw., *B.* **15**, 1625). Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 318. $[a]_D$: +42,07° (in Äthylenchlorid, p = 34,29) (PERK., *Soc.* **81**, 311); $[a]_D^{20}$: +40,0° (in Chloroform, c = 5), +40,1° (in Chloroform, c = 10 oder 20), +39,2° (in Benzol, c = 5); $[a]_D^{16}$: +39,2° (in Alkohol, c = 5) (LOWRY, *Soc.* **73**, 587). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 818. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: PERK., *Soc.* **81**, 311. — *a.a'*-Dibrom-campher erleidet bei 24-stdg. Erhitzen auf 140° keine Veränderung (Sw., *B.* **15**, 1625). Gewöhnliche konz. Salpetersäure greift den *a.a'*-Dibromcampher auch beim Erhitzen nicht an (K., SP., *M.* **3**, 213). Bei der Einw. von stärkster rauchender Salpetersäure entstehen: eine Nitroverbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (S. 126), *a*-Brom-*a'*-nitro-campher (S. 131), das Lacton $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ („Dibromcampholid") (Syst. No. 2460), das Lacton einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ (S. 126), Homocamphoronsäure (Bd. II, S. 842), wenig Camphoronsäure (Bd. II, S. 837), keine Isocamphoronsäure (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 311; vgl. K., SP., *M.* **4**, 554; FORSTER, *Soc.* **69**, 36). Durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure in Gegenwart von $AgNO_3$ erhält man neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (S. 126), eine Säure $C_{10}H_{14}O_6$ (s. u.) und Homocamphoronsäure (LA., CHA., *Soc.* **75**, 992). Beim Erhitzen von *a.a'*-Dibrom-campher mit Silbernitrat, Silberacetat oder Silberoxyd in Eisessig oder Alkohol entsteht neben anderen Produkten Bromcamphorensäure $C_{10}H_{15}O_2Br$ (Syst. No. 894) (LA., *Soc.* **75**, 1134). Beim Erwärmen einer Lösung von *a.a'*-Dibrom-campher in verd. Alkohol-Äther mit überschüssigem Natriumamalgam entstehen *a*-Bromcampher und Campher (K., SP., *M.* **3**, 212); Reduktion mit Natriumamalgam und HCl-gesättigtem Äther ergibt als Hauptprodukt Campher (K., SP., *M.* **3**, 212). Bringt man *a.a'*-Dibrom-campher in siedendem Äther mit 1 At.-Gew. Natrium in Reaktion, so erhält man *a*-Brom-campher und einen Dibromdicampher (Syst. No. 672) (ODDO, *G.* **27** II, 126). *a.a'*-Dibrom-campher reagiert nicht bei 24-stdg. Erwärmen mit Brom unter Rückfluß (SWARTS, *B.* **15**, 1625). Bei 24-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120—125° in geschlossenem Rohr entsteht neben anderen Produkten *a.β*-Dibromcampher (K., SP., *M.* **3**, 210). *a.a'*-Dibrom-campher reagiert weder mit PCl_5 (K., SP., *M.* **3**, 212) noch mit PBr_5 (Sw., *B.* **15**, 1621). Wird durch 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 120° in geschlossenem Rohr kaum angegriffen (K., SP., *M.* **3**, 211). Wandelt sich bei 6-stdg. Erhitzen unter Druck auf 120° in einer Atmosphäre von HBr in *a.β*-Dibrom-campher um (SWARTS, *B.* **15**, 2135). Bei mehrstündigem Kochen von *a.a'*-Dibrom-campher mit konz. wäßr. Kalilauge (ALVISI, *G.* **22** I, 268) oder bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (R. SCHIFF, *B.* **14**, 1377) entsteht *a*-Brom-campher. Die Einw. von „aktiviertem" Natriummethylat in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol führt zur Bildung von Oxymethylencampher, geringen Mengen Campher und anderen Produkten (BRÜHL, *B.* **37**, 2072). Durch Erhitzen einer Lösung von *a.a'*-Dibrom-campher in Toluol mit Natrium unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure erhält man Camphercarbonsäure (K., SP., *M.* **3**, 212). Letztere entsteht auch neben Campher, wenn man auf *a.a'*-Dibrom-campher in siedender äther. Lösung unter Einleiten von CO_2 Magnesium einwirken läßt, wobei man die Reaktion durch Zusatz von etwas Jod einleitet (BRÜHL, *B.* **36**, 4289). Die Einw. von Magnesium und Essigester in äther. Lösung ergibt neben anderen Produkten *a*-Brom-campher, 3-Acetyl-campher (Syst. No. 668) und ein mit Natronlauge weitere Mengen 3-Acetyl-campher lieferndes Produkt, wahrscheinlich $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ \vdots \\ C\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (BRÜHL, *B.* **37**, 757). Phenylhydrazin reagiert mit *a.a'*-Dibromcampher unter Bildung von 3-Phenylhydrazino-campher-phenylhydrazon (Syst. No. 2079) (ALVISI, *G.* **22** I, 271).

Säure $C_{10}H_{14}O_6$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von *a.a'*-Dibrom-campher mit einer Lösung von Silbernitrat in verd. Salpetersäure (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 993). — Krystalle (aus Essigester). F: 190°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Essigester und Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Zweibasisch.

Säure $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Bei der Oxydation von $\alpha.\alpha'$-Dibrom-campher mit rauchender Salpetersäure entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung, die mit Chloroform extrahiert wird, wahrscheinlich ein Lacton ist und mit Kalilauge die Säure $C_{10}H_{16}O_4$ liefert (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 77, 314). — Krystalle (aus Aceton), anscheinend rhombisch. F: 177°. Praktisch unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Essigester und kaltem Aceton, leichter in heißem Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig starker Schwefelsäure oder bei der Destillation 2.3.4-Trimethyl-benzoesäure.

Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$. Wahrscheinlich ein Dinitrolacton $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O_2$ (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* 75, 993). — *B.* Neben anderen Produkten durch Oxydation von $\alpha.\alpha'$-Dibrom-campher mit rauchender Salpetersäure (L., C., *Soc.* 77, 311) oder mit einer Lösung von Silbernitrat in verd. Salpetersäure (L., C., *Soc.* 75, 992). — Prismen (aus kaltem Methylalkohol) oder sechsseitige Blättchen (aus heißem Methylalkohol). F: 93—94° (L., C., *Soc.* 75, 993). Unlöslich in Sodalösung, löst sich in heißen Ätzalkalien unter teilweiser Zersetzung und Bildung von Alkalinitrit (L., C., *Soc.* 75, 993).

3.6- oder 3.1[1]-Dibrom-d-campher, $\alpha.\beta$-Dibrom-d-campher, „β-Dibrom-d-campher" $C_{10}H_{14}OBr_2$, siehe nebenstehende Formeln.

```
BrHC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2Br)—CO
 |     |      |     oder     |     |       |
 |   C(CH3)2  |              |   C(CH3)2   |
 |     |      |              |     |       |
H2C—CH———CHBr               H2C—CH————CHBr
```

Zur Konstitution vgl. BREDT, *Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte* 69 [1897], II. Teil, 1. Hälfte, S. 249; FORSTER, *Soc.* 81, 267. — *B.* Durch 6—10-stdg. Erhitzen von α-Brom-campher mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 110—120° (SWARTS, *Z.* 1866, 628; *J.* 1866, 622; *B.* 15, 1622, 2135; KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486; vgl. *M.* 3, 207). Durch Erhitzen von β-Brom-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad (FORSTER, *Soc.* 81, 270). Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-campher durch 6-stdg. Erhitzen in einer HBr-Atmosphäre unter Druck auf 120° (Sw., *B.* 15, 2135), auch durch 24-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120—125° im geschlossenen Rohr (K., SP., *M.* 3, 210). Aus α-Brom-campher-β-sulfobromid durch Erhitzen über 130° (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* 81, 1451). — Der Geruch ist schwächer als der des Camphers und erinnert mehr an Terpentinöl, der Geschmack ist bitter. Täfelchen (aus siedendem Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, *M.* 3, 233; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 693). F: 113° (LOWRY, *Soc.* 73, 588), 114° (FO., *Soc.* 81, 270), 114,5° (Sw., *Z.* 1866, 629), 115° (K., SP., *M.* 3, 215). Sublimiert schwierig, ist wenig flüchtig mit Wasserdampf (K., SP., *M.* 3, 215). Siedet bei 285° unter erheblicher Zersetzung (Sw., *Z.* 1866, 629). Schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Essigester und Petroläther, leichter in Äther und siedendem Alkohol (K., SP., *M.* 3, 215); 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° nach SWARTS (*B.* 15, 1625) 3,75 Teile, nach LOWRY (*Soc.* 89, 1038) 3,26 Teile $\alpha.\beta$-Dibrom-campher. Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* 81, 318). $[\alpha]_D$: +104,17° (in Äthylenchlorid, p = 25,812) (P., *Soc.* 81, 311); $[\alpha]_D^{21}$: +100,8° (1,0005 g in 25 ccm Chloroform) (FO., *Soc.* 81, 270); $[\alpha]_D^{15}$: +100° (in Chloroform, c = 5) (Lo., *Soc.* 73, 588), +78° (in Benzol, c = 5) (Lo., *Soc.* 73, 588, 1006). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: Lo., DESCH, *Soc.* 95, 818. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: PE., *Soc.* 81, 311. — $\alpha.\beta$-Dibrom-campher wird durch kalte konz. Salpetersäure kaum angegriffen; bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure erhält man als Hauptprodukt $\alpha.\beta$-Dibrom-α'-nitro-campher (K., SP., *M.* 3, 218; 4, 566), außerdem etwas $\alpha.\alpha'.\beta$-Tribrom-campher (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* 81, 1467). Die Oxydation von $\alpha.\beta$-Dibrom-campher mit Salpetersäure der Dichte 1,4 ergibt neben anderen Produkten β-Brom-camphersäure (A., Lo., *Soc.* 81, 1467). Durch Reduktion von $\alpha.\beta$-Dibrom-campher mit Natriumamalgam in verd. Alkohol unter Zusatz von Äther erhält man neben wenig Campher ein Öl der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, das nach der Destillation Dihydrocampholenlacton (Syst. No. 2460), β-Campholensäure, wahrscheinlich auch α-Campholensäure enthält (K., SP., *M.* 3, 216; *B.* 17, 2400; TIEMANN, *B.* 29, 3010); in chlorwasserstoffhaltigem Äther reduziert Natriumamalgam zu Campher (K., SP., *M.* 3, 218). Durch 24-stdg. Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dibrom-campher mit Brom unter Rückfluß entsteht $\alpha.\alpha'.\beta$-Tribrom-campher (Sw., *B.* 15, 1625). $\alpha.\beta$-Dibrom-campher reagiert mit PCl_5 auch beim Erhitzen nicht (K., SP., *M.* 3, 212); dagegen entsteht beim Erwärmen mit PBr_5 auf 100° $\alpha.\alpha'.\beta$-Tribrom-campher (DE LA ROYÈRE, *B.* 15, 1621). $\alpha.\beta$-Dibrom-campher reagiert nicht mit Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1635). Verändert sich nicht bei 20-stdg. Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 130° (K., SP., *M.* 3, 215). Geht in alkoholisch-alkalischer Lösung zum geringen Teil in (linksdrehenden) $\alpha'.\beta$-Dibrom-campher über (LOWRY, *Soc.* 89, 1035). Durch Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dibrom-campher mit alkoh. Kali und Behandeln des in Wasser gelösten Reaktionsproduktes mit verd. Säure erhält man ein zwischen 160° und 230° siedendes, terpentinölartig riechendes Gemisch, keinen Campher (K., SP., *M.* 3, 215). Einw. von „aktiviertem" Natriummethylat: BRÜHL, *B.* 37, 2071. $\alpha.\beta$-Dibrom-campher liefert mit Natrium und CO_2 harzige Produkte, keine Camphercarbonsäure (K., SP., *M.* 3, 215). Gibt mit Silberacetat AgBr und ein krystallisierendes Produkt (Sw., *B.* 15, 2135). Verbindet sich nicht mit Chloralhydrat (Sw., *B.* 15, 2135). Beim

Erwärmen mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin entsteht Campherchinon-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 1968) (ALVISI, *R. A. L.* [5] **1** II, 444; *G.* **23** I, 333).

3.7¹-Dibrom-d-campher, α.π-Dibrom-d-campher $C_{10}H_{14}OBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-campher-π-sulfobromid (Syst. No. 1572) auf ca. 165° (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 391). Durch Kochen von α.α'.π-Tribrom-campher und mit starker Kalilauge (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 574). — Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (K., P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 693). F: 152—153° (K., P.). Sublimiert leicht, ist langsam flüchtig mit Wasserdampf; destilliert bei raschem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung (K., P.). Schwerer löslich als α.π-Dichlor-campher (K., P.). $[\alpha]_D^{15}$: +98,85° (in Chloroform, p = 3,92) (K., P.). — Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entstehen α.π-Dibrom-α'-nitro-campher und π-Brom-camphersäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 308). Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol oder Zinkstaub und Essigsäure ergibt π-Brom-campher (REVIS, KIPPING, *P. Ch. S.* No. 163). Reagiert bei Wasserbadtemperatur nicht mit Brom; bei 4-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Eisessig auf 120° entsteht α.α'.π-Tribrom-campher (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 574). Geht in alkoholisch-alkalischer Lösung zum geringen Teil in (etwas stärker rechtsdrehenden) α'.π-Dibrom-campher über (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-\!\!-\!\!-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)\cdot CH_2Br \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CHBr \end{array}$$

„Dibrom-pernitrosocampher" $C_{10}H_{14}O_2N_2Br_2$. Vielleicht liegt in dem Pernitrosocamphenondibromid $C_{10}H_{14}O_2N_2Br_2$ (S. 163) ein Dibrompernitrosocampher vor.

3-Chlor-3.6- oder 3.1¹-dibrom-d-campher, α'-Chlor-α.β-dibrom-d-campher $C_{10}H_{13}OClBr_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Entsteht neben dem stereoisomeren, leichter löslichen, nicht rein erhaltenen α-Chlor-α'.β-dibrom-campher durch Erhitzen von α-Chlor-campher mit überschüssigem Brom im geschlossenen Rohr auf 100—140° (LOWRY, *Soc.* **73**, 584). — Prismen (aus kaltem Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 694). F: 84° (L.). $[\alpha]_D^{16}$: +51,3° (in Chloroform, c = 5) (L.). Brechung, Dispersion und magnetische Drehung des Gemisches der beiden Stereoisomeren in Äthylenchlorid: PERKIN, *Soc.* **81**, 311, 318.

$$\begin{array}{l} BrHC-C(CH_3)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-\!\!-CClBr \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_2Br)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-\!\!-CClBr \end{array}$$

3.3.6- oder 3.3.1¹-Tribrom-d-campher, α.α'.β-Tribrom-d-campher $C_{10}H_{13}OBr_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus α.β-Dibrom-campher durch 24-stdg. Erhitzen mit Brom unter Rückfluß (SWARTS, *B.* **15**, 1625), durch Erhitzen mit PBr_5 in offenem Gefäß (DE LA ROYÈRE, *B.* **15**, 1621; *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **4**, 218; *Bl.* [2] **38**, 580), ferner, neben anderen Produkten, bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1467). — Prismen (aus Alkohol). F: 63—64° (DE LA R.), 64° (Sw.), 66° (A., L.). Löslich in Benzol, Äther, Chloroform; die alkoh. Lösung wird am Licht gelb (DE LA R.). $[\alpha]_D^{25}$: +2° (in Aceton, c = 2,42) (A., L.). — Nascenter Wasserstoff reduziert zu Campher (DE LA R.).

$$\begin{array}{l} BrHC-C(CH_3)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-\!\!-CBr_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_2Br)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-\!\!-CBr_2 \end{array}$$

3.3.7¹-Tribrom-d-campher, α.α'.π-Tribrom-d-campher $C_{10}H_{13}OBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von α.π-Dibrom-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Eisessig auf 120° im Druckrohr (LAPWORTH, *Soc.* **75**, 574). Aus α.α'-Dibrom-campher-π-sulfobromid durch rasches Erhitzen auf 210° in kleinen Portionen (L.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Petroläther. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel, verändert sich nicht beim Kochen mit konz. Salpetersäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht α.π-Dibrom-campher (s. o.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-\!\!-\!\!-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)\cdot CH_2Br \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CBr_2 \end{array}$$

3-Jod-d-campher, α-Jod-d-campher $C_{10}H_{15}OI = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CHI\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einw. von Jod auf das aus α-Brom-campher in Äther mit Magnesium entstehende Produkt (BRÜHL, *B.* **37**, 2170). Neben anderen Produkten durch Einw. von Jod auf Natriumcampher, dargestellt aus Campher und Natrium in Toluol (HALLER, *C. r.* **87**, 843), besser in Äther (BRÜHL, *B.* **37**, 2172). Aus dem wie oben in Toluol dargestellten Natriumcampher auch durch Einw. von Jodcyan (HALLER, *C. r.* **87**, 695). Aus Natriumcampher, dargestellt durch Einw. von Natriumamid auf Campher, und Jod in Benzol, Toluol, Xylol oder Äther (BRÜHL,

B. **37**, 2171). Durch kurzes Kochen von α.α'-Dijod-campher in Methylalkohol mit 50%iger Kalilauge (BRÜHL, *B.* **37**, 2169). Aus 3-Jod-3-formyl-campher (Syst. No. 668) durch Kochen mit $2^1/_2$—5%igem methylalkoholischem Natriummethylat oder durch kurzes Kochen der methylalkoholischen Lösung mit 50%iger Kalilauge (BR., *B.* **37**, 2158, 2168). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 673, 689; vgl. CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* [2] **44**, 162). F: 42—43° (BR., *B.* **37**, 2169), 43—44° (H., *C. r.* **87**, 695); färbt sich gegen 200° unter Jodabspaltung bräunlich; leicht flüchtig mit Wasserdampf (BR., *B.* **37**, 2169). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H., *C. r.* **87**, 695). $[\alpha]_D$: +160,42° (HALLER, Thèse [Nancy 1879]). — Beim Erwärmen der Xylollösung von α-Jod-campher mit „aktiviertem" Natriummethylat entsteht neben viel Campher 3-Formyl-campher (Oxymethylencampher) (BR., *B.* **37**, 2169). α-Jod-campher reagiert mit Silberacetat in siedendem Eisessig unter Abscheidung von AgI (BR., *B.* **37**, 2169). Beim Erwärmen von α-Jod-campher mit Essigester und Magnesium oder Zinkstaub in Xylol, besser in Äther, erhält man 3-Acetyl-campher (BR., *B.* **37**, 754). — Physiologische Wirkung: BR., *B.* **37**, 2182.

3.3-Dijod-d-campher, α.α'-Dijod-d-campher $C_{10}H_{14}OI_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CI_2}$. *B.* Man läßt zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 180 g 3-Formyl-campher in 3 Mol.-Gew. 16%iger Natronlauge und 1,5 l Alkohol unter Rühren eine kalte gesättigte alkoh. Jodlösung bis zur deutlichen Braunfärbung fließen, entfärbt mit Alkali und fällt mit Wasser (BRÜHL, *B.* **37**, 2158, 2165). Aus 3-Jod-3-formyl-campher in Alkohol mit Alkali und Jod oder Hypojodit (BR., *B.* **37**, 2158, 2165). Aus Tetramercuritricampherdijodid (S. 110) und Jod in Benzol (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **95**, 1786). — Geruchlose gelbe Blättchen (aus 80—90° warmem Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 108—109° zu dunkelroter Flüssigkeit (BR., *B.* **37**, 2166). Schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkoholen und in heißem Eisessig, schwerer in Ligroin und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Wasser (BR., *B.* **37**, 2167). $[\alpha]_D$: ca. +28° (in 2,8%iger Chloroformlösung) (M., S.). — Zersetzt sich leicht unter Jodabscheidung, besonders in nicht völlig reinem Zustand; ist rein im Dunkeln und in luftdicht verschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar (BR., *B.* **37**, 2166). Bei kurzen Kochen der methylalkoholischen Lösung mit Kalilauge entstehen α-Jod-campher und Campher, während sich beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat hauptsächlich Campher bildet (BR., *B.* **37**, 2167, 2169). Liefert beim Erwärmen mit „aktiviertem" Natriummethylat in Benzol, Xylol oder Äther, Campher und wenig 3-Formyl-campher (BR., *B.* **37**, 2167). Gibt in äther. Lösung mit Magnesium und Kohlensäure neben anderen Produkten Campher und Camphercarbonsäure (BR., *B.* **36**, 4290); reagiert mit Magnesium und Essigester wie Dibromcampher unter Bildung von 3-Acetyl-campher (BR., *B.* **37**, 759). Physiologische Wirkung: BR., *B.* **37**, 2182.

3-Isonitroso-d-campher $C_{10}H_{15}ON$ und Derivate s. Syst. No. 668.

3-Nitro-d-campher, α-Nitro-d-campher $C_{10}H_{15}O_3N$.

a) Wahre Nitro-Form $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot NO_2}$. Gehört bezüglich der sterischen Stellung der Nitrogruppe wahrscheinlich in die Reihe der α'-Verbindungen und wäre demgemäß als α'-Nitro-d-campher zu bezeichnen (LOWRY, *Soc.* **73**, 987). — *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-α'-nitro-campher (S. 130—131) mit verkupfertem Zink und wäßr. Alkohol erhält man ein Gemisch des Zink- und Kupfersalzes des 3-Isonitro-camphers; man behandelt dessen alkoh.-wäßr. Lösung zur Abscheidung des Kupfers mit Zinkstaub, setzt das entstandene Zinksalz mit Na_2CO_3 um und fällt den Nitrocampher mit Salzsäure (CAZENEUVE, *C. r.* **104**, 1523; *Bl.* [2] **47**, 920; vgl. L.). α-Brom-α'-nitro-campher (S. 131) läßt sich in äther. Lösung durch Zink und verd. Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* **13**, 1403) oder in Chloroformlösung durch Phenylhydrazin (FORSTER, *Soc.* **81**, 868) zu 3-Nitro-campher reduzieren. Salze des 3-Isonitro-camphers entstehen: aus α-Chlor-α'-nitro-campher mit alkoh. Kalilauge (R. SCH., *B.* **16**, 889) oder durch Kochen mit Natrium in Toluol (CAZ., *Bl.* [3] **2**, 707); aus α-Brom-α'-nitro-campher durch Vermischen mit alkoholischer Kalilauge (R. SCH., *B.* **13**, 1402) oder durch Kochen mit „aktiviertem" Natriummethylat in Xylol (BRÜHL, *B.* **37**, 2077); aus gewöhnlichem Isonitrosocampher durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßr.-alkal. Lösung (FORSTER, *Soc.* **83**, 532). — *Darst.* Man gibt zu einem warmen Gemisch von 50 g rohem Bromnitrocampher (erhalten aus Campher durch sukzessive

Bromierung und Nitrierung) und 100 ccm Alkohol allmählich 50 ccm einer Lösung von Kaliumhydroxyd in $1^1/_2$ Tln. Wasser, gießt in Wasser und säuert die nach mehrstündigem Stehen filtrierte Lösung mit Salzsäure an (Lowry, *Soc.* **73**, 995). Man gibt zu einer Lösung von 50 g α-Brom-α'-nitro-campher in 4 Tln. Chloroform im Lauf einer Stunde 40 g Phenylhydrazin in Anteilen von ca. 5 g, nimmt das fest gewordene Reaktionsgemisch in Äther auf, filtriert vom Phenylhydrazinhydrobromid, entfernt das überschüssige Phenylhydrazin durch Extraktion mit Salzsäure aus der äther. Lösung und schüttelt diese mit Sodalösung, aus der man nach dem Waschen mit Äther und Erwärmen und Wiederabkühlen den Nitrocampher durch Salzsäure fällt (Forster, *Soc.* **81**, 868).

Farblose Prismen (aus kaltem Benzol). Monoklin (?) (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 694; vgl. Morel, *Bl.* [2] **47**, 922). F: 100—101° (Caz., *C. r.* **104**, 1523; *Bl.* [2] **47**, 923), 100,5—101,5° (Brühl, *B.* **37**, 2077), 102° (Lowry, *Soc.* **73**, 996), 103° (Forster, *Soc.* **81**, 868); sintert bei 99°, F: 102—103° (Tarugi, *G.* **24** I, 530). Färbt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gelblich (Caz.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Caz.); schwer löslich in Petroläther, leichter in Ligroin, sehr leicht in Benzol und Chloroform (Lowry, Robertson, *Soc.* **85**, 1546). Lagert sich in Lösung zum Teil in die aci-Form um; Löslichkeit in Ligroin und Gleichgewicht mit der aci-Form: Lowry, Rob., *Soc.* **85**, 1545. Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: Perkin, *Soc.* **81**, 317. Zeigt Mutarotation (Lo., *Soc.* **73**, 996; **75**, 215); für c = 5 ist $[\alpha]_D^{15}$: —124°, Endwert —104° in Benzol; $[\alpha]_D^{20}$: —106°, Endwert —87° in Toluol; $[\alpha]_D^{13}$: —27°, Endwert —15° in Chloroform; $[\alpha]_D^{16}$: —37°, Endwert —18° in Äther; $[\alpha]_D^{15}$: —26°, Endwert —9° in Alkohol; $[\alpha]_D^{13}$: —3°, Endwert +8° in Eisessig; Mutarotation in weiteren Lösungsmitteln und ihre Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur: Lo., *Soc.* **75**, 215. $[\alpha]_D$: —123,8° Endwert —101,2° in 10 %iger Benzollösung (Forster, *Soc.* **81**, 868). Beeinflussung der Mutarotation durch Zusatz von Wasser, Säuren, Basen, $COCl_2$ usw. zu den Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform): Lowry, Magson, *Soc.* **93**, 107, 119. Ultraviolette Absorption in verschiedenen Mitteln: Lowry, Desch, *Soc.* **95**, 808. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1370,5 Cal. (Berthelot, Petit, *A. ch.* [6] **20**, 7). Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **81**, 302, 312. — Nitrocampher spaltet beim Erhitzen auf dem Wasserbad allmählich Wasser ab und liefert das Anhydrid des aci-Nitrocamphers (S. 130) (Lo., *Soc.* **73, 996**). Nitrocampher in unreinem Zustand (dargestellt aus Brom-nitro-campher mit alkoh. Kalilauge) geht beim Aufbewahren zum Teil in die Verbindung $C_8H_{14}(CO\cdot O\cdot N:C<\overset{C_8H_{14}}{\underset{O}{}}>CO)_2$ (Syst. No. 2476) über (Lo., *Soc.* **83**, 953). Durch Erhitzen von Nitrocampher mit Salpetersäure entsteht Camphersäure (R. Schiff, *B.* **13**, 1403); behandelt man mit Salpeterschwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, so scheidet sich unter Stickoxydentwicklung Camphersäureanhydrid ab (Caz., *C. r.* **104**, 1524; *Bl.* [2] **47**, 924). Beim Erhitzen von Nitrocampher im Wasserdampfstrom entstehen Camphersäureanhydrid, Camphersäure und Ammoniak (R. Schiff, *B.* **13**, 1403), während beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200° Verharzung erfolgt (Caz., *Bl.* [2] **47**, 924). Nitrocampher löst sich in wäßr. Ätzalkalien (R. Schiff, *B.* **13**, 1403) und zersetzt Alkalicarbonate (Caz., *Bl.* [2] **47**, 924) unter Bildung von Salzen des aci-3-Nitro-camphers (Lo., *Soc.* **73**, 991). Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure zum größten Teil in Campherhydroximsäure-anhydrid $C_8H_{14}<\overset{C(:N\cdot OH)}{\underset{CO}{}}>O$ (Syst. No. 2476) über (Caz., *Bl.* [3] **1**, 417; Lo., *Soc.* **73**, 1002), als Nebenprodukt entsteht dabei das Anhydrid $OC<\overset{C_8H_{14}}{\underset{O}{}}>C:N\cdot O\cdot N:C<\overset{C_8H_{14}}{\underset{O}{}}>CO$ (Syst. No. 2476) (Lowry, *Soc.* **83**, 953). In äther. Lösung bewirkt Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Umlagerung des Nitrocamphers in das isomere Campherhydroximsäure-anhydrid (Lo., *Soc.* **73**, 1003). Bei kurzem Kochen von Nitrocampher, gelöst in absol. Alkohol, mit Salzsäure erhielt Cazeneuve (*Bl.* [3] **1**, 243) eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_3NCl$ (S. 130); vgl. Lo., *Soc.* **73**, 1000, 1006. Erwärmen von Nitrocampher mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ergibt die Acetylverbindung des Campherhydroximsäureanhydrids (Syst. No. 2476) (Lo., *Soc.* **73**, 999).

b) **Isonitro-Form, aci-Form** $C_{10}H_{15}O_3N = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C}{|}}\overset{O}{\underset{N\cdot OH}{}}$ bezw. $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:NO_2H}{}}$. Zur Konstitution vgl. Lowry, *Soc.* **73**, 994. — Die freie Verbindung ist nicht rein isoliert. — *B.* Durch teilweise Umlagerung der wahren Nitroform in verschiedenen Lösungsmitteln (Lowry, *Soc.* **75**, 215; Lo., Robertson, *Soc.* **85**, 1545). Die Alkalisalze des aci-Nitrocamphers entstehen durch Lösen der wahren Nitroform in Alkalilaugen (R. Schiff, *B.* **13**, 1403). Weitere Bildungsweisen der Salze s. S. 128. — aci-Nitrocampher ist wahrscheinlich stark rechtsdrehend (Lo., Ro., *Soc.* **85**, 1545). — Die Lösung von Nitrocampher in starker Kalilauge liefert mit 5 %igem Natriumamalgam 3-Amino-campher (Syst. No. 1873) (R. Schiff, *B.* **13**, 1404). Durch Einw. von Chlor auf die Lösung in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung entsteht ein Gemisch von α-Chlor-α'-nitro-campher und α'-Chlor-α-nitro-

campher; analog reagiert Brom (Lo., *Soc.* **73**, 989). Versetzt man eine nitrithaltige Lösung des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure, so tritt eine Blaufärbung auf, die rasch in Grün, dann Gelb übergeht und es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Erwärmen unter Gasentwicklung Campherchinon liefert (Lo., *Soc.* **75**, 230). Benzoylchlorid wirkt auf die alkal. Lösung von aci-Nitrocampher ein unter Bildung von Benzoyl-[campherhydroximsäure-anhydrid] (Syst. No. 2476) (LOWRY, *Soc.* **73**, 999). Durch mehrstündiges Kochen des Natriumsalzes mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht eine Verbindung $(C_{16}H_{22}N_2)_x$ (gelbliche Nadeln, nicht schmelzbar, unlöslich in kaltem Alkohol) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 241). Die wäßr. Lösungen der Salze des aci-Nitrocamphers geben mit Ferrichlorid eine granatrote Färbung (R. SCHIFF, *B.* **13**, 1403).

Salze: CAZENEUVE, *Bl.* [2] **49**, 92. — $NaC_{10}H_{14}O_3N$. Krystallbüschel (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_j$: $+289^0$. — $KC_{10}H_{14}O_3N$. Krystalle (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Stark rechtsdrehend. — $Cu(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Grüne Kryställchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit brauner Farbe. — $AgC_{10}H_{14}O_3N$. *Weiße, lichtempfindliche Nädelchen. Zersetzt sich über 150⁰.* Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol unter Zersetzung. — $Ca(C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Bariumsalz. Amorph, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $Zn(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther. $[\alpha]_j$: $+275^0$. — Ferrosalz. Tafeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit granatroter Farbe, in Äther und Benzol. — Ferrisalz. Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit blutroter Farbe. — $Pb(C_{10}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol). Färbt sich bei 100⁰ lachsrot.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_3NCl$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Nitro-campher, gelöst in absol. Alkohol, mit Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **1**, 243; vgl. LOWRY, *Soc.* **73**, 1003, 1006). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 127—128⁰ (Zers.); unlöslich in Wasser (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 243). — Wird von heißem Alkohol und heißem Wasser zersetzt; liefert bei kurzem Kochen mit verd. Alkohol und etwas HCl eine Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ (s. u.) (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 244). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Campherhydroximsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 417; vgl. Lo.).

Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$. *B.* Die aus 3-Nitro-campher und HCl entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O_3NCl$ (s. o.) wird einige Sekunden mit wäßr. Alkohol und etwas HCl gekocht (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **1**, 244; vgl. LOWRY, *Soc.* **73**, 1002, 1006). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 75⁰; verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure das Wasser und schmilzt dann bei 98⁰; schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 245). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Campherhydroximsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 417). Liefert beim Acylieren die Säurederivate des Campherhydroximsäure-anhydrids (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 245; vgl. Lo., *Soc.* **73**, 1003). Die Lösung in wäßr. Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt; in Gegenwart von etwas Säure bewirkt $FeCl_3$ eine violettrote Färbung (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 245). — $BaH(C_{10}H_{14}O_3N)_3 + 3H_2O$. Niederschlag (CAZ., *Bl.* [3] **1**, 245).

Anhydrid des aci-3-Nitro-d-camphers $C_{20}H_{28}O_5N_2$ =

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ | \\ C\end{matrix}\right. \!\!\!\begin{matrix}-O\diagdown \quad \diagup O- \\ ——N\cdot O\cdot N—— \end{matrix}\!\!\! \left.\begin{matrix}OC\\ | \\ C\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}\ (?)$$

B. Durch Erhitzen des 3-Nitro-camphers (S. 128) auf dem Wasserbad (LOWRY, *Soc.* **73**, 993, 996; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] **1**, 558). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 190⁰ (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Eisessig und Essigester, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Petroläther (L.). $[\alpha]_D^{21}$: $+187^0$ (in 5⁰/₀iger Benzollösung), $+167^0$ (in 5⁰/₀iger Chloroformlösung) (L.); $[\alpha]_D$: $+132,84^0$ (in Äthylenchlorid, p = 15,959) (PERKIN, *Soc.* **81**, 313). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., DESCH, *Soc.* **95**, 811. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: P. — Gibt beim Erhitzen auf 190⁰ neben anderen Produkten Campherchinon (L.). Salpetersäure (D: 1,42) oxydiert zu Camphersäure (L.). Durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht Campherchinon (L.).

3-Chlor-3-nitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NCl = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ | \\ CCl\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) *α'*-Chlor-*α*-nitro-campher. *B.* Neben *α*-Chlor-*α'*-nitro-campher (s. u.) durch Einw. von Chlor auf aci-3-Nitro-campher (S. 29) in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (LOWRY, *Soc.* **73**, 990). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132⁰. Schwerer löslich als die stereoisomere Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: $+13^0$ (in Chloroform, c = 4); $[\alpha]_D^{19}$: $+19^0$ (in Benzol, c = 3).

b) *α*-Chlor-*α'*-nitro-campher. *B.* Neben Camphersäure durch Kochen von *α*-Chlorcampher (S. 117) mit 4 Tln. rauchender Salpetersäure (CAZENEUVE, *C. r.* **96**, 590; *Bl.* [2]

39, 504; Schiff, Puliti, *B.* **16**, 888; Lowry, *Soc.* **73**, 988). Neben α'-Chlor-α-nitro-campher durch Einw. von Chlor auf aci-3-Nitro-campher in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (Lo., *Soc.* **73**, 990). Aus „Pseudo-3-chlor-pernitrosocampher" (S. 119) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Angeli, Angelico, Castellana, *R. A. L.* [5] **12 I**, **433**). — Weiße Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (Caz., Morel, *Bl.* [2] **44**, 164; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 694). F: 95° (Caz., *C. r.* **96**, 591; *Bl.* [2] **39**, 505; Lo.). Sehr leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform, CS_2, Äther, unlöslich in Wasser (Caz., *C. r.* **96**, 591; *Bl.* [2] **39**, 505). Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: Perkin, *Soc.* **81**, 317. $[\alpha]_D^{20}$: $-4,8^0$ (in Chloroform, c = 10), $-39,2^0$ (in Benzol, c = 10) (Lo.). $[\alpha]_D$: $-6,9^0$ (in Äthylenchlorid, p = 43,8) (P., *Soc.* **81**, 314). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: Lo., Desch, *Soc.* **95**, 811. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: P., *Soc.* **81**, 314. — Zersetzt sich über 100° (Caz., *C. r.* **96**, 591; *Bl.* [2] **39**, 505; beim Erhitzen gegen 200° entstehen neben viel teerigen und kohligen Produkten geringe Mengen Campherchinon (Lapworth, *Soc.* **69**, 323). Wird von alkoh. Kalilauge (R. Schiff, *B.* **16**, 889), durch Erhitzen mit Natrium in Toluol (Caz., *Bl.* [3] **2**, 707) oder mit verkupfertem Zink und wäßr. Alkohol (Caz., *C. r.* **104**, 1523; *Bl.* [2] **47**, 920; vgl. Lowry, *Soc.* **73**, 991) zu Nitrocampher reduziert.

3-Brom-3-nitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CBr\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) α'-Brom-α-nitro-campher. *B.* Neben α-Brom-α'-nitro-campher (s. u.) durch Einw. von Brom auf aci-3-Nitro-campher in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (Lowry, *Soc.* **73**, 989). — Krystalle (aus Alkohol und Petroläther). F: 106°. Leichter löslich in organischen Mitteln als α-Brom-α'-nitro-campher. $[\alpha]_D$: ca. $+53^0$ (in Chloroform, c = 0,5).

b) α-Brom-α'-nitro-campher. *B.* Entsteht neben Camphersäure (R. Schiff, *B.* **13**, 1402; *G.* **10**, 324; Cazeneuve, *Bl.* [2] **42**, 69) und α.α'-Dibrom-campher (Lowry, *Soc.* **73**, 988) durch Erhitzen von α-Brom-campher (S. 120) mit Salpetersäure. Neben α'-Brom-α-nitro-campher bei der Einw. von Brom auf aci-3-Nitro-campher in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung (Lowry, *Soc.* **73**, 988). — Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (Caz., Morel, *Bl.* [2] **44**, 165; v. Zepharovich, *Z. Kr.* **11**, 44; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 695). F: 103—104° (Caz.), 104—105° (Sch.), 105—106° (Brühl, *B.* **37**, 2077), 107° (L.). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; die alkoh. und äther. Lösungen werden am Licht gelb (C.). Brechung und Dispersion in Äthylenchlorid: Perkin, *Soc.* **81**, 317. $[\alpha]_D^{19}$: $-22,0^0$ (in Chloroform, c = 10), -54^0 (in Benzol, c = 10) (L.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., Desch, *Soc.* **95**, 811. Magnetische Drehung in Äthylenchlorid: P., *Soc.* **81**, 314. Unlöslich in Säuren und Alkalien (Sch.). — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Brom und Stickstoffoxyden (Sch.). Wird durch Einw. von Zink und verd. Schwefelsäure auf die äther. Lösung (Sch.), durch alkoh. Kalilauge (Sch.) oder durch Kochen mit „aktiviertem" Natriummethylat in Xylol (Brühl, *B.* **37**, 2077) zu Nitrocampher reduziert. Beim Erhitzen mit alkoholischem $AgNO_3$ entsteht neben anderen Produkten Campherchinon (Forster, *Soc.* **81**, 867). Erhitzen der Chloroformlösung mit Phenylhydrazin ergibt als Hauptprodukt Nitrocampher, außerdem geringe Mengen Campher-phenylhydrazon und Campherchinon-monophenylhydrazon (Syst. No. 1968) (Fo., *Soc.* **81**, 868).

6 oder 1[1]-Brom-3-nitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$.

a) Wahre Nitro-Form, β-Brom-α'-nitro-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$, siehe die nebenstehenden Formeln. Nicht rein isoliert. — *B.* Ein Gemisch mit der aci-Form wird erhalten, wenn man die aus der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der aci-Form mit Salzsäure gefällte Nitroverbindung aus Alkohol krystallisiert (Lowry, *Soc.* **83**, 965; vgl. Armstrong, L., *P. Ch. S.* No. 242). — Das Gemisch ist ein krystallinisches Pulver; erweicht bei 100°, schmilzt bei ca. 114°, erstarrt beim Erkalten wieder und schmilzt dann bei 100° (L.). Die Lösungen zeigen Mutarotation (L., Robertson, *Soc.* **85**, 1548). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: L., Desch, *Soc.* **95**, 810. — Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht β-Brom-campherhydroximsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) (L.).

```
BrHC—C(CH3)—CO                H2C—C(CH2Br)—CO
 |     C(CH3)2  |       oder      |     C(CH3)2   |
H2C—CH———CH·NO2               H2C—CH————CH·NO2
```

b) aci-Form, β-Brom-α-isonitro-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$, siehe die nebenstehenden Formeln. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man 50 g α.β-Dibrom-α'-nitro-campher (S. 133) in 50 ccm absol. Alkohol mit der theoretischen Menge KOH

```
BrHC—C(CH3)—CO                H2C—C(CH2Br)—CO
 |     C(CH3)2  |       oder      |     C(CH3)2   |
H2C—CH———C:NO2H               H2C—CH————C:NO2H
```

in konz. wäßr. Lösung versetzt, kurze Zeit (2—3 Minuten) kocht, bis sich KBr abscheidet, und dann in Wasser gießt; die freie aci-Nitroverbindung wird erhalten durch Fällen der durch Ausäthern gereinigten alkalischen Kaliumsalzlösung mit Salzsäure und langsame Krystallisation des Niederschlags aus Benzol oder Essigester (LOWRY, *Soc.* **83**, 964). — Schmilzt bei 132° unter geringer Zersetzung, nach dem Wiedererstarren bei ca. 96° (L.); die Lösungen zeigen Mutarotation; die anfängliche Rechtsdrehung in Benzol und Chloroform geht bald in Linksdrehung über (LO., ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1549). — $KC_{10}H_{13}O_3NBr + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{12}$: +91° (in Wasser; 0,7043 g trocknes Salz in 15 ccm Lösung) (L.).

7¹-Brom-3-nitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$.

a) Wahre Nitro-Form, π-Brom-α(oder α'?)-nitro-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz der aci-Form (s. u.) entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von α.π-Dibrom-α'-nitro-campher (S. 133) in 5 Tln. Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad; man fällt die filtrierte Lösung durch verd. Schwefelsäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 309) und erhält Krystalle der wahren Nitroverbindung neben solchen der aci-Form, wenn man den krystallinisch erstarrten Niederschlag in möglichst wenig kaltem Chloroform löst, mit dem gleichen Volumen Essigester vermischt und eindunstet; Trennung durch Auslesen (LOWRY, *Soc.* **75**, 223; vgl. LA., KI.). — Pyramiden. Tetragonal trapezoedrisch (LA., KI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 695). Die Krystalle schmelzen ungepulvert bei 108°, gepulvert zwischen 108° und 120°; die wiedererstarrte Schmelze zeigt Schmelzpunkt 126° (LA., KI.). Leicht löslich in Chloroform; lagert sich in Lösung zum Teil in die aci-Form um (LO., *Soc.* **75**, 224); Löslichkeit in Benzol und Gleichgewicht mit der aci-Form: LO., ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1547. $[\alpha]_D^{15}$: —51° (in Benzol, c = 3,33) (LO., *Soc.* **75**, 224, 227); die Drehung sinkt bis zum Endwert —38°, entsprechend dem Gleichgewicht mit der aci-Form (LO., *Soc.* **73**, 224, 227; LO., RO.). — Das chemische Verhalten des π-Brom-α-nitro-camphers wurde in den meisten Fällen wahrscheinlich an hauptsächlich aus wahrer Nitroverbindung bestehenden Mischungen der beiden Formen bestimmt. π-Brom-α-nitro-campher zersetzt Alkalicarbonate und greift in alkoh. Lösung Eisen an (LA., KI.). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erfolgt Oxydation zu π-Brom-camphersäure (LA., KI.). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 3-Amino-campher (LA., KI.). Erwärmen mit konz. Salzsäure bewirkt Umlagerung in π-Brom-campherhydroximsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) (LA., KI.; LO., *Soc.* **83**, 967). Mit Ferrichlorid geben die alkoholischen Lösungen intensive Purpurfärbung (LA., KI.; LO., *Soc.* **75**, 230). Siedendes Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein (LA., KI.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Br \quad | \\ H_2C-CH-CH\cdot NO_2 \end{array}$$

b) aci-Form, π-Brom-α-isonitro-d-campher $C_{10}H_{14}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Das aus der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes durch verd. Schwefelsäure gefällte Gemisch der beiden Formen (vgl. LOWRY, *Soc.* **75**, 229) wird in Chloroform aufgenommen und die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 312; LO., *Soc.* **75**, 223, 232). — Tafeln. Rhombisch bisphenoidisch (LA., KI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 696). Die Krystalle schmelzen ungepulvert bei 142°, gepulvert etwas tiefer; die wiedererstarrte Schmelze zeigt Schmelzpunkt 126° (LA., KI.). Schwerer löslich als die wahre Nitroverbindung; löst sich nur langsam in siedendem Chloroform (LO., *Soc.* **75**, 224). Schwer löslich in Wasser (LA., KI.). Lagert sich in Lösung zum größten Teil in die wahre Nitro-Form um (LO., *Soc.* **75**, 224); Löslichkeit in Benzol und Gleichgewicht mit der wahren Nitro-Form: LO., ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1547. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LO., DESCH, *Soc.* **95**, 810. $[\alpha]_D^{15}$: +188°, Endwert —38° (in Benzol, c = 3,33); $[\alpha]_D^{15}$: +189°, Endwert +31° (in Chloroform, c = 5) (LO., *Soc.* **75**, 223). — Die Lösung in verd. Natronlauge gibt beim Schütteln mit Natriumamalgam π-Brom-α-amino-campher (LA., KI.). — $KC_{10}H_{13}O_3NBr + 2H_2O$. Krystallisiert aus der Lösung von π-Brom-α-nitro-campher in heißer konz. Kaliumcarbonatlösung in farblosen Nadeln, leicht löslich in Wasser, Aceton und heißem Alkohol (LA., KI.). $[\alpha]_D^{15}$: +221° (in Wasser, c = 3) (LO., *Soc.* **75**, 223). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Praktisch unlöslich in Wasser (LA., KI.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Br \quad | \\ H_2C-CH-C:NO_2H \end{array}$$

7¹-Chlor-3-brom-3-nitro-d-campher, π-Chlor-α-brom-α'-nitro-d-campher $C_{10}H_{13}O_3NClBr$, s. nebenst. Formel. Nicht völlig rein erhalten. — *B.* Durch Einw. von HNO_3 auf π-Chlor-α-brom-campher (S. 124) (LOWRY, *Soc.* **89**, 1035, 1041). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch bisphenoidisch (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 696). F: 138°. $[\alpha]_D$: +121° (in Alkohol, c = 2,04). — Geht bei Zusatz von etwas Alkali zur alkoh. Lösung nicht in eine stereoisomere Verbindung über.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Cl \quad | \\ H_2C-CH-CBr\cdot NO_2 \end{array}$$

3.6- oder 3.1¹-Dibrom-3-nitro-d-campher, α.β-Dibrom-α'-nitro-d-campher $C_{10}H_{13}O_3NBr_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Neben β-Brom-camphersäure und anderen Produkten durch Erhitzen von β-Brom-campher (S. 123) mit konz. Salpetersäure

$$\begin{array}{l} BrHC-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CBr\cdot NO_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_2Br)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CBr\cdot NO_2 \end{array}$$

(ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* **81**, 1467). Neben etwas α.α'.β-Tribrom-campher (A., L.) durch längeres Kochen von α.β-Dibrom-campher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* **3**, 218; **4**, 566). — Farblose Nadeln oder Säulchen (aus Äther-Alkohol oder Eisessig). Rhombisch bisphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **11**, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 696). F: 130° (K., SP., *M.* **4**, 567), 129° (A., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (K., SP., *M.* **4**, 567). $[\alpha]_D^{19}$: —25,7° (in Aceton, c = 4,74) (A., L.). — Kochen mit Zinn und Eisessig führt zur Bildung von 3-Amino-campher (K., SP., *M.* **4**, 567). Bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge erfolgt Reduktion zum Kaliumsalz des β-Brom-α-isonitro-camphers (LOWRY, *Soc.* **83**, 962).

3.7¹-Dibrom-3-nitro-d-campher, α.π-Dibrom-α'-nitro-d-campher $C_{10}H_{13}O_3NBr_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Wird neben etwas π-Brom-camphersäure erhalten, wenn man 40 g α.π-Dibrom-campher (S. 127) mit 300 g Salpetersäure (D: 1,42), 90 g Wasser und etwas Essigsäure ca. 3 Stunden kocht und das nach Abkühlung abgeschiedene Produkt nochmals mit Salpetersäure von gleicher Stärke erhitzt (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 308). — Farblose flache Nadeln (aus kaltem Petroläther). F: 54°. Leicht löslich in Petroläther, sehr leicht in Aceton, Benzol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen, sowie, allmählich, in methylalkoholischer, alkoholischer oder Aceton-Lösung. Wird in neutraler alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam oder das Zink-Kupfer-Paar kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit methylalkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des π-Brom-α-isonitro-camphers.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-\!\!-\!\!-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Br \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-\!\!-CBr\cdot NO_2 \end{array}$$

3-Azido-d-campher, α-Triazo-d-campher, Campherylazid $C_{10}H_{15}ON_3 = C_8H_{14}\left<\begin{smallmatrix} CO \\ | \\ CH\cdot N_3 \end{smallmatrix}\right.$. *B.* Aus 35 g salpetersaurem Pseudo-camphersemicarbazid (Syst. No. 3635) in 200 ccm Wasser mit 8 g $NaNO_2$ unter Kühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 830). — Prismen (aus Alkohol). F: 67°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht flüchtig mit Dampf. Mäßig löslich in siedendem Wasser und kaltem absol. Alkohol, leicht in Essigester, Aceton und Petroläther. $[\alpha]_D$: —351,5° (0,2608 g in 25 ccm Benzol), —246,2° (0,2589 g in 25 ccm Chloroform), —284,2° (0,2602 g in 25 ccm Alkohol). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinnchlorür und Salzsäure 3-Amino-campher, mit alkoh.-wäßr. Kalilauge 3-Imino-campher.

Oxim $C_{10}H_{16}ON_4 = C_8H_{14}\left<\begin{smallmatrix} C:N\cdot OH \\ CH\cdot N_3 \end{smallmatrix}\right.$. *B.* Aus α-Triazo-campher in Alkohol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Wasser (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 874). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°. Schwer flüchtig mit Dampf. Leicht löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: —198,2° (0,5046 g in 25 ccm Benzol), —160,1° (0,5037 g in 25 ccm Alkohol). — Sehr beständig. Siedende alkoh. Kalilauge spaltet N_3H ab.

Schwefelanalogon des d-Camphers.

Thio-d-campher $C_{10}H_{16}S = C_8H_{14}\left<\begin{smallmatrix} CS \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix}\right.$. *B.* Entsteht neben Thioborneol und anderen Produkten, wenn man das durch allmähliches Erhitzen von 20 g Campher mit 20 g festem Schwefelammonium und 8 ccm Alkohol auf 150° erhältliche Produkt unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert; man trennt das Thioborneol durch Fällung mit Bleiacetat aus alkoh. Lösung ab (WUYTS, *B.* **36**, 867). Aus „Pernitrosocampher" (S. 115) durch Erhitzen mit Ammoniumhydrosulfid und Alkohol (RIMINI, *G.* **39 II**, 206). — Salmrote, nicht unangenehm riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 119°; Kp_{15}: 104°; Kp_{761}: 228—230° (geringe Zers.); leicht flüchtig mit Wasserdampf; $[\alpha]_D^{15}$: —41° 42' (in Essigester) (W.). — Liefert, in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin erwärmt, Campheroxim bezw. -phenylhydrazon (W.).

Einen Thiocampher $C_{10}H_{16}S = C_8H_{14}\left<\begin{smallmatrix} CS \\ CH_2 \end{smallmatrix}\right.$ von fraglicher sterischer Zugehörigkeit s. S. 136.

b) ***Linksdrehendes 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), l-Campher, Matricariacampher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* In Ngai-Campheröl (Blumea balsamifera) (JONAS, zitiert nach SCHIMMEL & Co., Ber. vom April **1909**, S. 149). Im äther. Öl aus breitblättrigem Salbei (Salvia grandiflora?) (WALLACH, *C.* **1905** II, 674). In Mutterkrautöl (Matricaria Parthenium) (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J. pr.* [1] **45**, **46**; CHAUT., DESS., *C. r.* **37**, 166; *J.* **1853**, 430). In Rainfarnöl (Tanacetum vulgare) (SCHIMMEL & Co., Ber. vom Oktober **1895**, 35; vgl. PERSOZ, *C. r.* **13**, 436; *A.* **44**, 313). Im äther. Öl von Artemisia herba alba (GRIMAL, *Bl.* [3] **31**, 696. Im äther. Öle von Artemisia cana (?) (WHITTELSEY, *C.* **1909** II, 2160). — *B.* Durch Oxydation von l-Borneol mit Salpetersäure (JEANJEAN, *C. r.* **43**, 103; *A.* **101**, 97) oder von rechtsdrehendem (l-)Isoborneol in Chloroformlösung mit nitrosen Gasen (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1979; vgl. HALLER, *A. ch.* [6] **27**, 421). In geringer Menge neben l-Campholsäure beim Erhitzen von l-Borneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 250—280° (GUERBET, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 416). Aus linksdrehendem Camphen wird ein schwach linksdrehender Campher erhalten durch Oxydation in Gegenwart von Platinschwarz (BERTHELOT, *C. r.* **47**, 267; *A.* **110**, 368), oder, neben anderen Produkten, durch Oxydation mit Chromsäuremischung (RIBAN, *A. ch.* [5] **6**, 387; vgl. BERTHELOT, *C. r.* **68**, 335; *A.* **150**, 374). — l-Campher riecht wie d-Campher (CHAUTARD, *J.* **1863**, 555), ist aber in Gegensatz zu diesem fast völlig geschmacklos und wirkt nur ganz wenig stechend auf die Zunge (BRUNI, *G.* **38** II, 4). Sublimiert in oktaederähnlichen Krystallen (CH.). F: 175° (CH.; BECKMANN, *A.* **250**, 353), 178,6° (korr.) (HALLER, *C. r.* **103**, 66; *A. ch.* [6] **27**, 402). Kp: 204° (CH.). D^{18}: 0,9853 (CH.). $[\alpha]_D^{20}$: —44,22° (in absol. Alkohol, p = 20) (B.); $[\alpha]_D^{15-16}$: —42,76° (in 95%igem Alkohol, c = 15,2) (H., *C. r.* **103**, 66; *A. ch.* [6] **27**, 402). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1414 Cal. (LUGININ, *C. r.* **107**, 1006; *A. ch.* [6] **18**, 382). — Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht l-Camphersäure (CH.). Durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 100° wird α-Brom-l-campher erhalten (H., *C. r.* **103**, 64; *A. ch.* [6] **27**, 397, 401). — Nach Verfütterung von l-Campher an Hunde enthält der Harn l-Campho-d-glykuronsäure (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 323). l-Campher ist bei gleicher qualitativer Wirkung etwa 13 mal giftiger als d-Campher (BRUNI, *G.* **38** II, 3). Über das sonstige physiologische Verhalten des l-Camphers vgl. ABDERHALDENs Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 546.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{——}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad | \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \quad | \\ H_2C\text{——}CH\text{——}CH_2 \end{array}$$

l-Campho-d-glykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$. *B.* Findet sich im Hundeharn nach Verfütterung von l-Campher (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 323). — Krystalle (aus Essigester) mit Krystallwasser, das bei 95° im Vakuum entweicht. Schmilzt im wasserhaltigen Zustand unscharf zwischen 120° und 130°. Sehr hygroskopisch. — Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure unter Bildung von l-Campherol hydrolysiert. — Strychninsalz $C_{16}H_{24}O_8 + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Krystalle mit $2H_2O$, das über P_2O_5 entweicht. F: 189—195° (Zers.).

l-Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen der l-Campho-d-glykuronsäure mit 10%iger Schwefelsäure (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 325). — Schmilzt unscharf bei 207—210°. $[\alpha]_D$: —32,93° (in Alkohol, c = 3,34). — Das Semicarbazon schmilzt unter Gasentwicklung bei 235—240°.

[l-Campher]-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH \\ | \\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus l-Campher in 90%igem Alkohol mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat (BECKMANN, *A.* **250**, 355). — Dicke Prismen (aus Ligroin + Äther). Monoklin sphenoidisch (MUTHMANN, *A.* **250**, 357; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 696). F: 115° (BECKMANN, *A.* **250**, 355). $D^{115,8}$: 1,0110 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 669). 100 g Terpentin lösen bei 18° 8,69 g l-Campher (JONES, *C.* **1907** II, 813). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 718. $[\alpha]_D^{20}$: +42,51° (in absol. Alkohol, p = 20), +41,38° (in absol. Alkohol, p = 8,33) (BECKMANN, *A.* **250**, 355; $[\alpha]_D^{22,5}$: +41,7° (in absol. Alkohol, 0,5870 g in 25,1 ccm Lösung) (POPE, *Soc.* **75**, 1109). [l-Campher]-oxim ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822, 1825). Innere Reibung im geschmolzenen Zustand: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 669. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Schmilzt unter Zers. bei 162°; $[\alpha]_D^{20}$: +42,52° (in absol. Alkohol, p = 8,33) (BECKM., *A.* **250**, 355).

[l-Campher]-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus l-Campher in Alkohol mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **353**, 214). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 238°. Sehr wenig löslich in Methylalkohol.

3-Brom-l-campher, α-Brom-l-campher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ CHBr\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von l-Campher mit allmählich zugesetztem Brom auf dem Wasserbad (POPE, HARVEY, *Soc.* **79**, 76; vgl. ARMSTRONG, MATTHEWS, *Chem. N.* **37**, 4) oder mit 1 Mol.-Gew. Brom im

geschlossenen Rohr auf 100° (HALLER, *C. r.* **103**, 64; *A. ch.* [6] **27**, 393). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (Po., HAR.), 76,1° (HAL., *A. ch.* [6] **27**, 402). Monoklin; monotrop-dimorph, isodimorph mit α-Chlor-d-campher (PADOA, *R. A. L.* [5] **13** II, 31; *G.* **35** I, 202). $[\alpha]_D^{15-16}$: $-127,7^0$ (in Alkohol, c = 11,5) (HAL., *A. ch.* [6] **27**, 402); $[\alpha]_D^{18}$: $-118,2^0$ (in Benzol, 0,4172 g in 25,1 ccm Lösung) (Po., HAR.).

c) ***Inaktives 1.7.7.-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), dl-Campher*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *V.* In Riono-Kiku-Öl (Chrysanthemum sinense var. japonicum) (KEIMATSU, zit. nach SCHIMMEL & Co., Ber. vom Oktober **1909**, S. 27). — *B.* u. *Darst.* Aus gleichen Mengen d- und l-Campher in alkoh. Lösung (JEANJEAN, *C. r.* **43**, 104; vgl. KOMPPA, *B.* **41**, 4473). dl-Campher wird neben Zersetzungsprodukten erhalten, wenn man eine Lösung von 200 g d-Campher in 250 g Toluol allmählich mit 300 g $AlCl_3$ versetzt, das Gemisch 15 Stdn. auf 80—85° erhitzt und mit Wasser zersetzt (DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1111). Entsteht, wenn man dl-Homocamphersäure mit 2 Mol.-Gew. $Ca(OH)_2$ und etwas Wasser verreibt, auf dem Wasserbad eindampft und den bei 140° getrockneten Rückstand trocken destilliert (KOMPPA, *B.* **41**, 4473). Aus dl-Camphen mit Chromsäure (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756). In geringer Menge neben dl-Borneol und dl-Campholsäure beim Erhitzen von dl-Isoborneol mit frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 250—280° (GUERBET, *C. r.* **148**, 721; *C.* **1909** I, 1761; *Bl.* [4] **5**, 418). Durch Oxydation von dl-Borneol (HALLER, *C. r.* **105**, 66) oder von dl-Isoborneol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] **49**, 10; BECKMANN, *J. pr.* [2] **55**, 39) mit Salpetersäure. Für die technische Darstellung des Camphers dienen Pinene von verschiedenem optischem Verhalten als Ausgangsprodukte. Da ein Teil der Reaktionen, die vom Pinen über Pinenhydrochlorid, Camphen, Isoborneol oder Bornyl- und Isobornylester zum Campher führen, mit mehr oder weniger weitgehender Racemisierung verbunden ist (vgl. bei Camphen, Bd. V, S. 156, und bei Isoborneol, Bd. VI, S. 86), ist der technisch erzeugte Campher durchweg optisch inaktiv (Vgl. HESSE, in ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. III [Berlin-Wien 1916], S. 256). Demnach entsteht vollständig oder nahezu inaktiver Campher aus technischem Borneol oder Isoborneol: durch Erhitzen eines Gemisches der Dämpfe mit Sauerstoff oder Luft in Gegenwart von Kupfer usw. (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 161523, 166722; *C.* **1905** II, 419; **1906** I, 617), bezw. in Gegenwart von Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750); durch Einw. von Ozon in Eisessig oder in Petroläther bei Gegenwart von Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 161306; *C.* **1905** II, 180); durch Einw. von Metalloxyden oder Superoxyden in Gegenwart von Kalk (SCHMITZ & Co., D. R. P. 203792; *C.* **1908** II, 1550); durch Einw. von Chlor in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 177290, 177291, 179738; *C.* **1906** II, 1790; **1907** I, 198); durch Behandeln mit nitrosen Gasen und Zersetzung des entstehenden öligen Produktes mit Wasser (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 182300; *C.* **1907** I, 1294); durch Behandeln mit Campher-nitrat oder Benzaldehydnitrat (SHUKOW, D. R. P. 206695; *C.* **1909** I, 805); durch längeres Schütteln mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (MAJEWSKI, Dissertat. [Leipzig 1898], S. 40; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 157590; *C.* **1905** I, 309), rascher in saurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197161; *C.* **1908** I, 1810); durch Behandeln mit Chromsäuremischung in Gegenwart von Sulfanilsäure (FRITZSCHE & Co., Verona Chem. Co., D. R. P. 207702; *C.* **1909** I, 1207); aus den Metallverbindungen des Borneols oder Isoborneols durch Sauerstoff oder Oxyde der Schwermetalle oder Superoxyde (SCHMITZ & Co., D. R. P. 203791; *C.* **1908** II, 1751); aus Bornylestern oder Isobornylestern durch Einw. von Metalloxyden oder Superoxyden in Gegenwart von Kalk (SCHMITZ & Co., D. R. P. 203792; *C.* **1908** II, 1750); aus Isobornylestern durch Oxydation mit Chromsäure, Salpetersäure, Permanganat, Braunstein und Schwefelsäure oder CAROscher Säure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 158717; *C.* **1905** I, 841).

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad | \qquad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \qquad | \\ H_2C\text{———}CH\text{———}CH_2 \end{array}$$

dl-Campher sublimiert als weiße, krystallinische, wie d-Campher riechende Masse. F: 178—178,5° (korr.) (KOMPPA, *B.* **41**, 4473), 178,8° (korr.) (HALLER, *C. r.* **105**, 68). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1413,4 Cal. (LUGININ, *C. r.* **107**, 1006; vgl. *A. ch.* [6] **18**, 383). — Gibt durch Oxydation mit Salpetersäure dl-Camphersäure (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* **12**, 1756). — Nach Verfütterung von dl-Campher an Hunde enthält das im Harn ausgeschiedene Gemisch gepaarter Glykuronsäuren mehr l-Campherol als d-Campherol (MAYER, *Bio. Z.* **9**, 439). Über das sonstige physiologische Verhalten des dl-Camphers vgl. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 546.

dl-Campher-oxim $C_{10}H_{17}ON = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot OH}_{CH_2}$. *B.* Aus dl-Campher in Alkohol durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminhydrochlorid und der äquivalenten

Menge NaOH (FORSTER, *Soc.* **71**, 1048). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **71**, 1048; *Z. Kr.* **31**, 126; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 697). F: 118,5° (DEBIERNE, *C. r.* **128**, 1111), 118° (korr.) (Fo.; KOMPPA, *B.* **41**, 4474). Ist als Racemform nur unterhalb 103° existenzfähig; oberhalb dieser Temperatur bilden die optischen Antipoden pseudoracemische Mischkrystalle (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 468; **36**, 168). dl-Campher-oxim ist nicht triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1825; Ж. **36**, 1250). — Kann mit Hilfe von [d-Campher]-β-sulfonsäure in die aktiven Modifikationen zerlegt werden (P., *Soc.* **75**, 1105).

Pernitrosoverbindung aus dl-Campher, dl-Campher-nitrimin, „Pernitroso-dl-campher" $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$. F: 28° (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1143).

7¹-Chlor-dl-campher, π-Chlor-dl-campher $C_{10}H_{15}OCl$ =

```
H2C—C(CH3)———CO
 |   C(CH3)·CH2Cl |
H2C—CH————————CH2
```

B. Entsteht neben einem öligen Produkt, wenn man das Chlorid der inaktiven Campher-π-sulfonsäure (Syst. No. 1572) in Anteilen von ca. 2 g bis ca. 190° erhitzt (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 379). — Schwach süßlich riechende, farnkrautähnlich gruppierte Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 136°, F: 138—138,3°. Sublimiert leicht; flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Wandelt sich beim Erhitzen in eine leichter schmelzbare, unbeständige Modifikation um.

3-Brom-dl-campher, α-Brom-dl-campher $C_{10}H_{15}OBr = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CHBr\end{matrix}$. *B.* Aus gleichen Mengen α-Brom-d-campher und α-Brom-l-campher (HALLER, *C. r.* **105**, 66; *A. ch.* [6] **27**, 406). Entsteht aus dl-Campher und Brom in Chloroform in erheblich geringerer Ausbeute als die optischen Komponenten bei der analogen Reaktion aus aktivem Campher (H.). — F: 51,1°. Löst sich in Alkohol bedeutend leichter als die aktiven Formen.

7¹-Brom-dl-campher, π-Brom-dl-campher $C_{10}H_{15}OBr$ =

```
H2C—C(CH3)———CO
 |   C(CH3)·CH2Br
H2C—CH————————CH2
```

B. Beim Erhitzen von je 2 g dl-Campher-π-sulfonsäurebromid (Syst. No. 1572) auf 145—155° (KIPPING, POPE, *Soc.* **67**, 387). — Prismen (aus Äther + Petroläther) oder Pyramiden (aus Äther). F: 92,7°. Sublimiert leicht; flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, aber etwas schwerer als die aktive Form (S. 123).

d) ***Derivat des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2)*** $C_{10}H_{16}O$ (s. nebenstehende Formel) ***von dem es ungewiß ist, ob es sterisch zu d-Campher, l-Campher oder dl-Campher gehört.***

```
H2C—C(CH3)—CO
 |  C(CH3)2  |
H2C—CH————CH2
```

Thiocampher $C_{10}H_{16}S = C_8H_{14}<\begin{matrix}CS\\ |\\ CH_2\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation des Thioborneols von HOUBEN, DOESCHER (Bd. VI, S. 91) mit Chromsäure bei höherer Temperatur (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **39**, 3507). Durch Erhitzen des Dibornyldisulfids von HOUBEN, DOESCHER (Bd. VI, S. 91). (H., D.). — Pfirsichrote, farnkrautartige Blättchen (aus Alkohol). F: 115—119°. Kp_{12}: 99—102°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, löslich in Alkohol, Methylalkohol und 80%iger Essigsäure. — Bei der Oxydation an der Luft entsteht ein in Blättchen vom Schmelzpunkt 168° krystallisierendes Produkt. Liefert mit Hydroxylamin Campheroxim.

47. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), Camphanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O$ =

```
H2C—C(CH3)—CH2
 |  C(CH3)2  |
H2C—CH————CO
```

„Camphenamin" $C_{10}H_{17}N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \|\\ C\cdot NH_2\end{matrix}$ (?) bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C:NH\end{matrix}$ (?) s. bei 2-Chlor-3-amino-camphan, Syst. No. 1595.

48. ***2.2-Dimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-heptan*** $C_{10}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Existiert in zwei diastereoisomeren, als Camphenilanaldehyd und Isocamphenilanaldehyd bezeichneten Formen.

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |   CH2   |
H2C—CH—CH·CHO
```

a) Camphenilanaldehyd. *B.* Aus „Camphenilnitrit" (Bd. V, S. 161) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig oder Natrium und Alkohol (JAGELKI, *B.* **32**, 1499). Aus der bei Einw. von Chromylchlorid auf Camphen entstehenden Verbindung $C_{10}H_{16}O_4Cl_4Cr_2$ (Bd. V, S. 162) durch Zersetzung mit Wasser (BREDT, JAG., *A.* **310**, 121). Aus Camphenglykol (Bd. VI, S. 755) (WAGNER, *B.* **23**, 2313; B., J., *A.* **310**, 118) oder aus Camphenglykolmonoglykuronsäure (Bd. V, S. 162) (FROMM, HILDEBRANDT, CLEMENS, *H.* **37**, 197) durch Kochen mit verd. Säure. — Weiße krystallinische, angenehm riechende Masse. F: 70°; Kp_{14}: 96° (B., J.); Kp_{10}: 90° (J.). Unlöslich in Wasser (rotiert auf Wasser), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Ligroin (B., J.). — Verflüssigt sich an der Luft unter Oxydation zu Camphenilansäure (Syst. No. 894), während durch Oxydation in alkoh. Lösung mit $KMnO_4$ Isocamphenilansäure (Syst. No. 894) entsteht (B., J.). Reduktion mit Natrium und Alkohol führt zu Camphenilylalkohol (Bd. VI, S. 92) (SEMMLER, *B.* **42**, 964). Liefert mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung; mit trocknem Ammoniak in Äther entsteht ein krystallinisches, gegen Feuchtigkeit empfindliches Aldehydammoniak (B., J.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetat der enol-Form des Camphenilanaldehyds (Bd. VI, S. 100) neben wenig Diacetat des Camphenilanaldehyds (S.).

Verbindung $C_{20}H_{30}O$. *B.* Beim Destillieren von rohem Camphenilanaldehyd (aus Camphenglykolmonoglykuronsäure) (FROMM, HILDEBRANDT, CLEMENS, *H.* **37**, 198). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 72°. Kp: ca. 260—270°.

b) Isocamphenilanaldehyd. *B.* Wird aus Camphenglykolchlorhydrin (Bd. VI, S. 92) erhalten, wenn man das aus Camphen und unterchloriger Säure neben flüssigen Produkten erhältliche, durch Vakuumdestillation abzutrennende feste Gemisch, das zum Teil aus obigem Chlorhydrin besteht, 2 Stdn. mit 20%iger Kalilauge erhitzt, das ölige Reaktionsprodukt mit Natriumdisulfitlösung behandelt und die Disulfitverbindung mit Natronlauge zersetzt (SŁAWIŃSKI, *C.* **1906** I, 137). — Kp: 208—210°; Kp_{12}: 82—84°. D_0^0: 0,9571; D_0^{15}: 0,9284. — Geht beim Stehen an der Luft, beim Erwärmen mit Natronlauge sowie bei der Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff in Gegenwart von Wasser in Isocamphenilansäure (Syst. No. 894) über.

49. ***Aldehyd*** $C_{10}H_{16}O = C_9H_{15}\cdot CHO$ ***aus Pinen.*** *B.* Durch Zersetzung der Pinenverbindung $C_{10}H_{16} + 2CrO_2Cl_2$ (Bd. V, S. 152) mit Wasser (HENDERSON, GRAY, SMITH, *Soc.* **83**, 1302). — Krystalle von charakteristischem Geruch. F: 32—33°. Kp_{755}: 205—207°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Ist gesättigt. Wird an der Luft und durch Behandeln mit Salpetersäure oder $KMnO_4$ in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ verwandelt.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_9H_{15}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 191°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methylalkohol (H., G., S.).

50. ***a-Dihydroumbellulon*** $C_{10}H_{16}O$. *B.* Aus dem Keton $C_{10}H_{13}OBr$ (s. bei Umbellulon, S. 160), welches bei der Destillation vom Umbellulondibromid unter vermindertem Druck entsteht, durch Behandlung mit Zink und Eisessig (LEES, *Soc.* **85**, 642; vgl. SEMMLER, *B.* **41**, 3994). — Fast farblose Flüssigkeit von pulegonartigem Geruch. Kp: 214—217° (L.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3 = C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol) (LEES, *Soc.* **85**, 643). F: 177° (TUTIN, *Soc.* **89**, 1117).

51. ***β-Dihydroumbellulon*** $C_{10}H_{16}O$ s. S. 92.

52. Derivate von ***Ketonen*** $C_{10}H_{16}O$, erhalten ***aus Umbellulon.***

Bromdihydroumbellulon $C_{10}H_{15}OBr$, **Umbellulondibromid** $C_{10}H_{14}OBr_2$ und **Dibromdihydroumbellulon** $C_{10}H_{14}OBr_2$ s. S. 160.

53. ***Camphenon-dihydrid*** $C_{10}H_{16}O$.

Camphenon-hydrobromid $C_{10}H_{15}OBr$ und **Camphenon-dibromid** $C_{10}H_{14}OBr_2$ s. S. 162.

54. ***Aldehyd*** $C_{10}H_{16}O = C_9H_{15}\cdot CHO$ ***aus Lemongrasöl*** s. bei diesem, Syst. No. 4728.

7. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O$.

1. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{11}H_{18}O$ = $HC{<}{CO\text{——}CH_2 \atop C(CH_3)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Isoamyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 848) (bezw. analog aus seinen Kondensationsprodukten) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in der achtfachen Menge Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL,

A. **288**, 336). Beim Kochen von Isoamyliden-bis-acetondicarbonsäureester (Bd. III, S. 868) zuerst mit alkoh. Natriumäthylat und dann mit wäßr. Kalilauge (Kn., *A.* **288**, 359). — Öl. Kp_{22}: 146—148°; Kp_{15}: 140—141°; Kp_{10}: 130°. — Addiert 2 At.-Gew. Brom. Beim Erhitzen des Dibromids auf 120° hinterbleibt 3-Methyl-5-isobutyl-phenol (Bd. VI, S. 549).

Oxim, 1-Methyl-3-[3³-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-oxim-(5) $C_{11}H_{19}ON$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_6{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—94°; leicht löslich in Säuren und Alkalien (Knoevenagel, *A.* **288**, 337).

2. ***1.1-Dimethyl-3-propyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{11}H_{18}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}CH}{C(CH_3)_2\cdot CH_2}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Äthylesters der 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-[α-buttersäure]-(3) (Syst. No. 1285) mit alkoh. Kalilauge (Crossley, Gilling, *Soc.* **95**, 29). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{19}: 125°.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2[CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2]C_6H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° (geringe Zers.); zersetzt sich bei 190° unter Gasentwicklung (C., G.).

3. ***1.1-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(6)*** $C_{11}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH:CH}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(6), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(6) $C_{11}H_{16}OCl_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl_2}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH:CH}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylmagnesiumbromid und 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) (S. 149) in Äther (Auwers, von der Heyden, *B.* **42**, 2415). — Kp_{14}: 145—146°; Kp_{20}: 154—155°. $D_4^{16,6}$: 1,1421. $n_\alpha^{16,8}$: 1,49798; $n_D^{16,8}$: 1,50142; $n_\gamma^{16,8}$: 1,51532. — Kalte konz. Schwefelsäure lagert in 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) um.

4. ***1.1-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_{11}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\text{—}CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) $C_{11}H_{16}OCl_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl_2}{CH_3}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO\text{—}CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (s. o.) durch Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure (Auwers, von der Heyden, *B.* **42**, 2416). — Kp_7: 149,4—150,4°; Kp_{13}: 163,5—164°. $D_4^{15,8}$: 1,1654. $n_\alpha^{15,8}$: 1,51343; $n_D^{15,8}$: 1,51769; $n_\gamma^{15,8}$: 1,53540. — Läßt man eine alkoh. Lösung der Verbindung in siedende alkoh. Kalilauge tropfen, so entsteht neben Säuren in geringer Menge α-Terpinen (Bd. V, S. 126).

5. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-methylal-cyclohexen-(2 oder 3), 2-Methyl-5-isopropyl-Δ⁶ oder Δ⁵-tetrahydrobenzaldehyd*** $C_{11}H_{18}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}CH_2}{C(CHO):CH}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CHO)\cdot CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$ oder Gemisch beider. *B.* Aus [2-Methyl-5-isopropyl-tetrahydrobenzyl]-anilin durch Oxydation mit Chromsäuregemisch und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 121975; *C.* **1901** II, 248). — Farbloses Öl. Riecht unverdünnt stechend, verdünnt angenehm orangenschalenartig. Kp_{15}: 98°.

6. ***1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6), 2-Methyl-p-menthen-(8(9))-on-(6), Methyldihydrocarvon*** $C_{11}H_{18}O = CH_3\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{————}CH_2}{CH(CH_3)\text{—}CH_2}>CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Entsteht neben einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Bd. V, S. 441, No. 24) in geringer Menge bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf d-Carvon (Rupe, Liechtenhan, *B.* **39**, 1122; vgl. Kohler, *Am.* **37**, 374). — Öl von dihydrocarvonähnlichem Geruch. Kp_{11}: 102—103,5°; D^{20}: 0,9270; n_D^{20}: 1,48157 (R., L.).

Oxim $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7{:}N\cdot OH$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (R., L., *B.* **39**, 1124).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Sechsseitige Blättchen (aus Methylalkohol). F: 180—181° (R., L., *B.* **39**, 1124).

7. ***1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexen-(2 oder 3), 2.2.6-Trimethyl-Δ⁶ oder Δ⁵-tetrahydroacetophenon*** $C_{11}H_{18}O = (CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{————}CH_2}{C(CO\cdot CH_3){:}C(CH_3)}>CH_2$ oder $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——————}CH_2}{CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)}>CH$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexanol-(3)

und siedender 20%iger Schwefelsäure (LESER, *C. r.* **149**, 1081). — Flüssigkeit von starkem Minzengeruch. Kp_{745}: 207—208°. D^{15}: 0,935. n_D: 1,4776. — Bildet bei der Oxydation mit Hypobromit Bromoform und eine ungesättigte Säure, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *a.a*- oder *β.β*-Dimethyl-adipinsäure.

8. ***1.1.2-Trimethyl-3-[propylon-(3²)]-cyclopenten-(2), [β-Campholensäure]-methylketon*** $C_{11}H_{18}O$ = $\frac{H_2C—CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)}$>$C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus *β*-Campholensäurenitril (Syst. No. 894) und Methylmagnesiumjodid in einer Ausbeute von 5—6% (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 464). — Kp: 210—212°. D^0: 0,9343; D^{15}: 0,9247. n_D^{15}: 1,47172.

9. ***2.4-Dimethyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Methylthujon***
$C_{11}H_{18}O$ = OC—CH(CH_3)—C·CH(CH_3)$_2$ | | CH_3·HC—CH———CH_2. *B.* Aus Thujonnatrium, gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf *β*-Thujon (S. 93) in äther. Lösung, und Methyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 1627). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 90°. D_4^{15}: 0,9102. Linksdrehend.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3$ = $C_{11}H_{18}$:N·NH·CO·NH_2. Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 164°, nach dem Wiedererstarren 183—184° (H., *C. r.* **140**, 1628).

10. ***2.2.6.6-Tetramethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(3), Methylpinon*** $C_{11}H_{18}O$ = OC—C(CH_3)$_2$—CH | CH_2 | H_2C—CH ——C(CH_3)$_2$.

Methylpinonoxim $C_{11}H_{19}ON$ = $C_{11}H_{18}$:N·OH. *B.* In geringer Menge aus dl-Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153) und Methylmagnesiumjodid in Äther (TILDEN, STOKES, *Soc.* **87**, 837). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 193°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — $C_{11}H_{19}ON$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol).

Methylpinon-oximmethyläther $C_{12}H_{21}ON$ = $C_{11}H_{18}$:N·O·CH_3. *B.* Aus Methylpinonoxim beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (T., ST., *Soc.* **87**, 838). — Prismatische Nadeln (aus Methylalkohol). F: 62°.

11. ***1.7.7-Trimethyl-2-methylal-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphancarbonsäurealdehyd*** („Hydropinencarbonsäurealdehyd") $C_{11}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht die Magnesiumverbindung aus Pinenhydrochlorid in Äther mit Ameisensäuremethylanilid und zersetzt mit Salzsäure (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **40**, 4578). — Weiße, intensiv nach Campher riechende Masse; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Außerordentlich oxydabel. — Verbindung mit $NaHSO_3$. Gelbliche Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Äther; sehr wenig löslich in Alkohol. Wasser löst unter Abscheidung freien Aldehyds.

H_2C—C(CH_3)—CH·CHO | C(CH_3)$_2$ | H_2C—CH——CH_2

Oxim $C_{11}H_{19}ON$ = $C_{11}H_{18}$:N·OH. Nädelchen (aus Petroläther). F: 60—61°; Kp_{13}: 143°; sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; der Geruch erinnert an Campheroxim (H., D., *B.* **40**, 4579).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}ON_3$ = $C_{11}H_{18}$:N·NH·CO·NH_2. Nädelchen (aus 60%igem Alkohol oder Benzol). F: 220°; sehr wenig löslich in Petroläther und Ligroin (H., D., *B.* **40**, 4579).

12[1]. ***1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Methyl-campher, a-Methyl-campher*** $C_{11}H_{18}O$ = H_2C—C(CH_3)—CO | C(CH_3)$_2$ | H_2C—CH——CH·CH_3. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Entsteht neben viel *a.a*-Dimethyl-campher, wenn man Camphernatrium, dargestellt durch Erhitzen von Campher und Natriumamid in trocknem Benzol, mit CH_3I in Reaktion

[1]) Die unter No. 12 angeordneten Verbindungen sind vielleicht bezüglich ihrer geometrischen Konfiguration nicht übereinstimmend. Vgl. hierzu die Vorbemerkung zu den Substitutionsprodukten des Camphers S. 117.

bringt, das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt und den unter 11 mm Druck bei 95—105° übergehenden Anteil des Reaktionsproduktes nochmals mit Natriumamid und CH_3I behandelt (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1645). Aus Methylcamphocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C(CH_3)(CO_2H)\end{smallmatrix}$ durch Erwärmen in Lösung oder Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt (BRÜHL, *B.* **35**, 3624). Aus den beiden stereoisomeren Methylcamphocarbonsäuremethylestern (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1067) oder dem Methylcamphocarbonsäureäthylester (M., *C. r.* **112**, 1371; *A. ch.* [7] **2**, 284) durch Erhitzen mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr. Neben Methylcamphocarbonsäure durch 4-stdg. Erwärmen des Methylcamphocarbonsäuremethylesters vom Schmelzpunkt 87° mit 15%igem methylalkoh. Natriummethylat auf 70—80° (B.). — *Darst.* Man erhitzt 110 g Methylcamphocarbonsäuremethylester (F: 87°) mit 400 ccm 95%igem Alkohol und 60 g KOH in 50 ccm Wasser 12 Stdn. im Autoklaven auf 160—170° (GLOVER, *Soc.* **93**, 1291). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 38° (M., *A. ch.* [7] **2**, 286), 38—39° (G.). Kp: 220—221° (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (M., *C. r.* **112**, 1371). $[\alpha]_D^{25}$: +30° (in Alkohol, c = 5) (G.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 816. — Gibt mit Brom 3-Brom-3-methyl-campher (M., *C. r.* **136**, 752). Durch Einw. von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid entsteht α-Methyl-campher-β-sulfosäure (G.).

Oxim $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH \\ CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Man vermischt 20 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 20 g heißem Wasser mit 11 g α-Methyl-campher in 150 ccm Alkohol, gibt 12 g gepulvertes K_2CO_3 hinzu, läßt 1 Tag stehen, erhitzt zum Sieden und läßt mehrere Tage stehen (GLOVER, *Soc.* **93**, 1298). — Campherähnlich riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{20}$: +30,3° (in Alkohol, c = 5). Unlöslich in Alkalien. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht ein bei 226—228° siedendes Öl, vielleicht Methylcampholensäurenitril. — $C_{11}H_{19}ON + HCl$. Nadeln. F: 138° (Zers.). Wird durch Wasser zersetzt.

3-Brom-3-methyl-campher $C_{11}H_{17}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ CBr\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-Methyl-campher (F: 38°) und Brom in CS_2 (MINGUIN, *C. r.* **136**, 752), besser durch allmählichen Zusatz der berechneten Menge Brom zu α-Methyl-campher auf dem Wasserbad (GLOVER, *Soc.* **93**, 1292). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (M.). F: 61° (M.), 62,5° (G.). $[\alpha]_D^{20}$: +184,4° (in 99,5%igem Alkohol; c = 5); $[\alpha]_D^{25}$: +190,8° (in Benzol; 0,6966 g in 15 ccm Lösung) (G.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 818. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol den α-Methyl-campher zurück (M.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Methylen-campher (M.).

6 oder 1¹-Brom-3-methyl-campher, β-Brom-α-methyl-campher $C_{11}H_{17}OBr$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man kocht das aus PBr_5 und dem Kaliumsalz der α-Methyl-campher-β-sulfonsäure entstehende ölige Sulfobromid ca. 12 Stunden in trocknem Xylol unter Rückfluß (GLOVER, *Soc.* **93**, 1297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55°; sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten; $[\alpha]_D^{25}$: +18,8° (in Alkohol, 0,2586 g in 15 ccm Lösung) (G.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 818.

```
BrHC—C(CH3)—CO                 H2C—C(CH2Br)—CO
 |    C(CH3)2  |      oder       |   C(CH3)2    |
H2C—CH———CH·CH3                H2C—CH————CH·CH3
```

3¹-Brom-3-methyl-campher, α-Brommethyl-campher $C_{11}H_{17}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ CH\cdot CH_2Br\end{smallmatrix}$ *B.* Man läßt α-Methylen-campher (S. 163) mit einer kalten gesättigten Lösung von HBr in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen (MINGUIN, *C. r.* **136**, 752; GLOVER, *Soc.* **93**, 1293). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (M.). F: 65° (M.), 65—66° (G.). $[\alpha]_D^{20}$: +155,4° (in Alkohol, c = 5) (G.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 819. — Liefert mit Zinkstaub und Alkohol α-Methyl-campher (M.). Brom erzeugt 3.3¹-Dibrom-3-methyl-campher (G.).

3.3¹-Dibrom-3-methyl-campher, α-Brom-α-brommethyl-campher $C_{11}H_{16}OBr_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ CBr\cdot CH_2Br\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 3¹-Brom-3-methyl-campher mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbad (GLOVER, *Soc.* **93**, 1294). Aus α-Methylen-campher und 1 Mol.-Gew. Brom (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in Benzol; $[\alpha]_D^{20}$: +117,5° (in Benzol, 0,715 g in 15 ccm Lösung) (G.). Absorptionsspektrum: LOWRY, DESCH, *Soc.* **95**, 818.

8. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{20}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexanon-(5)*** $C_{12}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des entsprechenden Alkohols (Bd. VI, S. 94) mit Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3448). — Dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{12}: 109—110°. $D_4^{19,5}$: 0,8823. $n_D^{19,5}$: 1,1397.

2. ***1.1.2-Trimethyl-3-[butylon-(3¹)]-cyclopenten-(2), [β-Campholensäure]-äthylketon*** $C_{12}H_{20}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C——CH_2}{(CH_3)_2C-C(CH_3)}>C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus β-Campholensäurenitril (Syst. No. 894) und Äthylmagnesiumjodid (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 465). — Kp: 222—225°. D^0: 0,9322; D^{16}: 0,9210. n_D^{16}: 1,46796.

3. ***1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-äthylon-cyclopenten-(3), Desoxymesityloxyd*** $C_{12}H_{20}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C—C(CH_3)}{(CH_3)_2C-C(CH_3)_2}>C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Mesityloxyd mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* **140**, 299; CLAISEN, *A.* **180**, 7) oder Aluminiumamalgam (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 387). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 100 g Mesityloxyd in dem 3-fachen Vol. Alkohol mit 940 g 2½%igem Natriumamalgam und hält die Lösung durch Zusatz von 5%iger Schwefelsäure neutral oder schwach sauer (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 308). Eine Lösung von 100 g Mesityloxyd in der 3-fachen Menge Äther wird — nötigenfalls unter Eiskühlung — mit 150 g Aluminiumamalgam versetzt; man filtriert nach 2-stdg. Stehen, kocht den Aluminiumschlamm wiederholt mit Äther aus und arbeitet die vereinigten ätherischen Lösungen auf (HA., HÜ.). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp: 210° bis 230° (HA., HÜ.). Geruch nach Campher und Pfefferminze (HA., HÜ.). Leichter als Wasser und darin unlöslich (C.). — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (HA., HÜ.). Bleibt bei Einw. von Brom und Natronlauge größtenteils unverändert (HA., HÜ.).

Oxime $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_5C_5H_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$.

a) α-Oxim $C_{12}H_{21}ON + H_2O$. *B.* Aus Desoxymesityloxyd, das mit Aluminiumamalgam bereitet ist, und Hydroxylamin (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 387; HA., HÜBNER, *A.* **296**, 310). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (KLAUTZSCH, *A.* **296**, 311). F: 156—157° (HA., E.; HA., HÜ.). Destilliert in kleiner Menge unzersetzt; wenig flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Äther und Ligroin (HA., E.). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge (HA., E.). — Gibt bei Einwirkung von Säuren 3-Acetamino-1.1.2.2.4-pentamethyl-cyclopenten-(3) (S. 47) (HA., HÜ.). — $C_{12}H_{21}ON + HCl + H_2O$. Sechsseitige Blättchen. F: 124—125°; leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol (HA., HÜ.).

b) β-Oxim $C_{12}H_{21}ON + H_2O$. *B.* Aus Desoxymesityloxyd, das mit Natriumamalgam bereitet ist, und Hydroxylamin, neben der α-Verbindung (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 312). — Rhombische oder monokline Krystalle (KLAUTZSCH). F: 156—157°. Etwas leichter löslich in Alkohol als die α-Verbindung. — Hydrochlorid. Schiefe Tafeln. F: 105—106°.

4. ***1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{20}O$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$.

1-Chlor-1-cyclohexyl-cyclohexanon-(2) $C_{12}H_{19}OCl$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Leiten von Chlorwasserstoff in Cyclohexanon (WALLACH, *B.* **40**, 70). — Krystalle. F: 41—43°. — Liefert durch HCl-Abspaltung 1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (S. 165).

5. ***4-Methyl-2-äthyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Äthylthujon*** $C_{12}H_{20}O$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC—CH(C_2H_5)—C\cdot CH(CH_3)_2}{CH_3\cdot HC—CH————CH_2}$ *B.* Aus Thujonnatrium, gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf die äther. Lösung von β-Thujon (S. 93), und Äthyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 1628). — Flüssig. Kp_{13}: 93—96°. D_4^{15}: 0,9155. Linksdrehend.

Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3 = C_{12}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 131°, nach dem Wiedererstarren 171°. Schwer löslich in Äther + Petroläther (H., *C. r.* **140**, 1628).

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Äthyl-campher, α-Äthyl-campher*** $C_{12}H_{20}O$ = $H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH——CH\cdot C_2H_5$. Sterisch dem d-Campher entsprechend. *B.* Aus Camphernatrium in Toluol mit Äthyljodid bei 60—70° (BAUBIGNY, *Z.* **1866**, **409**; *A. ch.* [4] **19**, 236). Entsteht neben etwas Äthylcamphocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C(C_2H_5)(CO_2H)\end{smallmatrix}$ durch Erhitzen der beiden stereoisomeren Äthylcamphocarbonsäuremethylester mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 220° (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1068). — Campherähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit. Kp_{735}: 226—231° (BAU.); Kp_{39}: 131—136° (BRÜHL, *B.* **24**, 3707); Kp_{10}: 107—110° (M., *C. r.* **138**, 578). D_4^{20}: 0,94459 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 352); D_4^{20}: 0,9372; $D_4^{24,3}$: 0,9340 (BR.); D^{22}: 0,946 (BAU.). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, CS_2 (BAU.). $n_\alpha^{24,3}$: 1,46624; $n_D^{24,3}$: 1,46864; $n_\gamma^{24,3}$: 1,47938 (BR.). n_α^{20}: 1,46943; n_D^{20}: 1,47186; Dispersion: K. $[\alpha]_D$: +40° (in Alkohol) (M., *C. r.* **138**, 578). — Beim Erhitzen mit Brom in CS_2 im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 3-Brom-3-äthyl-campher (M., *C. r.* **138**, 578).

3-Brom-3-äthyl-campher $C_{12}H_{19}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CBr\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-Äthyl-campher und Brom in CS_2 im Druckrohr bei 100° (MINGUIN, *C. r.* **138**, 578). — Kp_{10}: 115—120° (teilweise Zers.). Stark rechtsdrehend. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali α-Äthyliden-campher.

7. ***1.3.3.7.7-Pentamethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3.3.Dimethyl-campher, α.α′-Dimethyl-campher*** $C_{12}H_{20}O$, s. nebenst. Formel. $H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH——C(CH_3)_2$. Sterisch dem d-Campher entsprechend. *B.* Entsteht neben weniger α-Methyl-campher, wenn man Camphernatrium, dargestellt durch Erhitzen von Campher und Natriumamid in trocknem Benzol, mit CH_3I in Reaktion bringt, das Reaktionsgemisch mit Wasser behandelt und den unter 11 mm Druck bei 95—105° übergehenden Anteil des Reaktionsproduktes nochmals mit Natriumamid und CH_3I behandelt; man scheidet den α-Methyl-campher durch Zusatz von Hydroxylamin-Zinkchlorid ab, mit welchem der Dimethyl-campher nicht reagiert (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1644). — Ziemlich bewegliche, nach Campher und Fenchon riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 106°. D_4^{25}: 0,94708. $[\alpha]_D^{24}$: +92,7°. Mol.-Refraktion und Mol.-Dispersion: H., B. — Wird durch Natrium und absol. Alkohol zu (sterisch wahrscheinlich nicht einheitlichem) 3.3-Dimethyl-borneol (Bd. VI, S. 94) reduziert. Bildet kein Oxim und kein Semicarbazon. Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt in ein Dimethyl-campholsäureamid (Syst. No. 893) überführen.

9. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{22}O$.

1. ***1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{13}H_{22}O = HC<\begin{smallmatrix}CO——CH_2\\C(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. Önanthyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 848) mit 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in 8 Tln. Wasser oder Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 344). Durch Kochen von Önanthyliden-bis-acetondicarbonsäureester (Bd. III, S. 869) zuerst mit Natriumäthylat und dann mit wäßr. Kalilauge (KN., *A.* **288**, 360). — Kp_{22}: 166° bis 168°; Kp_{16}: 159°. Nur wenig flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit organischen Mitteln. — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom ein Dibromid, das beim Erhitzen auf 120° in 3-Methyl-5-n-hexyl-phenol übergeht.

Oxim, 1-Methyl-3-hexyl-cyclohexen-(6)-oxim-(5) $C_{13}H_{23}ON = C_6H_{13}\cdot C_6H_6(CH_3):N\cdot OH$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 103°—105 (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 345).

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-[propen-(2²)-yl]-cyclohexanon-(3), 2-Allyl-p-menthanon-(3), 2-Allyl-menthon*** $C_{13}H_{22}O = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2——CH_2\\CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Menthonnatrium (dargestellt durch Einw. von Natriumamid auf Menthon) und Allyljodid (HALLER, *C. r.* **138**, 1140). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 134—137°. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. α_D: +25,42° (l = 100 mm). Riecht nach Schimmel und nach Menthon.

3. ***1.1.3-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexan, Dihydro-jonon*** $C_{13}H_{22}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. auch No. 7). Zur Formulierung vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 617. — *B.* Durch Digerieren

von Dihydropseudojonon (Bd. I, S. 756) mit 3%iger Schwefelsäure (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 75120, *Frdl.* **3**, 891). — $Kp_{23,5}$: gegen 136°. Riecht blumenartig.

4. ***Dicyclohexylketon, Dodekahydrobenzophenon*** $C_{13}H_{22}O$ = $H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Durch Oxydation des Dicyclohexylcarbinols mit Chromsäuregemisch (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 346; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 541). Bei der trocknen Destillation von Bariumhexahydrobenzoat mit Bariumacetat, neben Hexahydroacetophenon (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4163). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{14}: 158—161° (H., SCH.); Kp_{20}: 159°; D_0^0: 0,986; n_D^{14}: 1,484 (SA., M.).

5. ***4-Methyl-2-propyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Propylthujon*** $C_{13}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thujonnatrium (gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf die äther. Lösung von β-Thujon) und Propyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 1628). — Flüssig. Kp_{16}: 107—110°. D_4^{16}: 0,9102. Linksdrehend.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$
OC—CH—C·$CH(CH_3)_2$
$CH_3\cdot$HC—CH—CH_2

Semicarbazon $C_{14}H_{25}ON_3 = C_{13}H_{22}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 164—166° (H., *C. r.* **140**, 1628).

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-propyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Propyl-campher, α-Propyl-campher*** $C_{13}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Durch Oxydation von 3-Propyl-borneol (Bd. VI, S. 95) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1312). — Flüssig. Kp_{14}: 123°. $[\alpha]_D$: +55,6° (in Alkohol).

H_2C—$C(CH_3)$—CO
$C(CH_3)_2$
H_2C—CH——CH·$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$

7. ***Keton*** $C_{13}H_{22}O$ ***von unbekannter Konstitution,*** „Dihydrojonon" (vgl. auch No. 3). *B.* Durch Kondensation des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ aus Cyclolinaloolen (S. 47) mit Aceton in Gegenwart verd. Natriumäthylatlösung unter Kühlung (KRAUTH, D. R. P. 105796; *C.* **1900** I, 495).

10. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{24}O$ = $(CH_3)(CH_3\cdot C_6H_{10})C_6H_8O$.

Chlorderivat $C_{14}H_{23}OCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (S. 15—16) (WALLACH, *B.* **29**, 1595) oder beim Schütteln desselben mit konz. wäßr. Salzsäure (W., *B.* **32**, 3338). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 90° (W., *B.* **29**, 1595).

Bromderivat $C_{14}H_{23}OBr$. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (WALLACH, *B.* **29**, 1595). Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (W., *B.* **32**, 3340). — F: 90—91° (W., *B.* **29**, 1595). — Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 1-Methyl-2 oder 4-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3²-metho-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Isobutyl-campher, α-Isobutyl-campher*** $C_{14}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Durch 12-stdg. Schütteln einer Benzollösung von 3-Isobutyl-borneol (Bd. VI, S. 95—96) mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1310). Neben 3-Isobutyl-borneol und 3-Isobutyliden-campher durch Einw. von Natriumisobutylat auf Campher bei 220—230° (H., M.). — Krystalle. F: 28°. $[\alpha]_D$: + 72,4° (in absol. Alkohol).

H_2C—$C(CH_3)$—CO
$C(CH_3)_2$
H_2C—CH——CH·$CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

11. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{26}O$.

1. ***α.α'-Dicyclohexyl-aceton, Bis-hexahydrobenzyl-keton*** $C_{15}H_{26}O = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus dem Calciumsalz der Cyclohexylessigsäure durch trockne Destillation (WALLACH, *C.* **1907** II, 53) unter vermindertem Druck (W., *A.* **353**, 300). — Flüssig, bei niederer Temperatur erstarrend; riecht nur sehr schwach. Liefert ein nicht erstarrendes Oxim (W., *A.* **353**, 300).

Semicarbazon $C_{16}H_{29}ON_3 = (C_6H_{11}\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Äther). F: 142—145°; außerordentlich löslich in Methylalkohol (W., *C.* **1907** II, 53; *A.* **353**, 300).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3³-metho-butyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2). 3-Isoamyl-campher, α-Isoamyl-campher*** $C_{15}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Aus Camphernatrium und Isoamyljodid (BAUBIGNY, *Z.* **1868**, 299; *A. ch.* [4] **19**, 241). — Kp_{736}: 272—275° (korr.). D^{15}: 0,919. Rechtsdrehend.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot C_5H_{11} \end{array}$$

12. **1.7.7-Trimethyl-3-heptyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-n-Heptyl-campher, α-n-Heptyl-campher** $C_{17}H_{30}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Durch Einw. von n-Heptyljodid auf Camphernatrium (aus Campher und Natriumamid) in siedendem Toluol (HALLER, MARCH, *C. r.* **142**, 318). — Öl. Kp_{25}: 190°. $[\alpha]_D^{15}$: +51° 13′ (in Alkohol).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3 \end{array}$$

13. **1-Methoäthyl-3-[4-methoäthyl-cyclohexyl]-cyclohexanon-(4), 6-Oxo-3.4′-diisopropyl-dicyclohexyl** $C_{18}H_{32}O = H_2C{<}{CH_2\text{———}CO \atop CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}{>}CH\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

1.3.4′-Trichlor-6-oxo-3.4′-diisopropyl-dicyclohexyl $C_{18}H_{29}OCl_3 = H_2C{<}{CH_2\text{———}CO \atop CCl[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}{>}CCl\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Sabinaketon (S. 69—70) in Eisessig mit Chlorwasserstoff und läßt einige Zeit stehen (WALLACH, HEYER, *A.* **359**, 276). — Krystalle (aus Essigester). F: 124°.

1-Chlor-6-oxo-3.4′-bis-[α-chlor-isopropyl]-dicyclohexyl $C_{18}H_{29}OCl_3 = H_2C{<}{CH_2\text{———}CO \atop CH[CCl(CH_3)_2]\cdot CH_2}{>}CCl\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Nopinon (S. 70) (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 233). — Krystalle. Zersetzt sich bei 148° (Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in kaltem Äther. — Gibt bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln oder beim Digerieren mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat unter Abspaltung von HCl ein Dichlorid $C_{18}H_{28}OCl_2$.

14. **Cyclogallipharon** $C_{20}H_{36}O$ s. bei Cyclogallipharsäure, Syst. No. 1055.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. ***Cyclopentadienon*** $C_5H_4O = {HC:CH \atop HC:CH}{>}CO$.

Dimolekulares Cyclopentadienoxim, Bis-[isonitroso-cyclopentadien] $C_{10}H_{10}O_2N_2$

$$= \begin{array}{l} HC\text{————————}CH-CH\text{————————}CH \\ HC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH-CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH \end{array} (?)$$ s. Syst. No. 673.

2. **Oxo-Verbindungen** C_6H_6O.

1. ***Cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_6H_6O = H_2C{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$.

2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_6H_2OCl_4 = Cl_2C{<}{CH:CCl \atop CH:CCl}{>}CO$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem „Trichlorphenolchlor", S. 147, zu.

Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Hexachlorphenol", „Pentachlorphenolchlor" $C_6OCl_6 = Cl_2C{<}{CCl:CCl \atop CCl:CCl}{>}CO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 539, 543; BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 423; **27**, 277; BILTZ, *B.* **37**, 4005; Z., BROEG, *A.* **363**, 228.

B. Durch Sättigen von Phenol mit trocknem Chlor bei 90—100° und dann in Gegenwart von 4—5% $SbCl_5$ bei 125—130°, wobei das zuerst entstandene Trichlorphenol in Pentachlorphenol und alsdann in Hexachlorcyclohexadienon übergeht (Barral, *Bl.* [3] **11**, 559). Beim Chlorieren von Pentachlorphenol in warmem Eisessig oder 95%iger Essigsäure im Wasserbade, neben α-Oktachlorcyclohexenon (S. 52) (Biltz, Giese, *B.* **37**, 4021). Bei längerem Einleiten von Chlor in eine salzsaure Suspension von Pentachlorphenol bei 80—90°, neben etwas Chloranil (Ba., *Bl.* [3] **27**, 273). Der Bildung des Hexachlorcyclohexadienons aus Pentachlorphenol und Chlor geht eine solche von 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 51) voraus; letzteres zerfällt bei 130° (Ba., *Bl.* [3] **27**, 276), bei 170° (Zincke, Schaum, *B.* **27**, 549), bei 180° (Bi., *B.* **37**, 4008; Bi., G., *B.* **37**, 4018) in Hexachlorcyclohexadienon und HCl. Beim Erhitzen von 1.2.3.3.5.5.6.-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(4) (S. 52) mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig (Z., Sch., *B.* **27**, 546). Beim Chlorieren von Anisol bei 100—110° in Gegenwart von $SbCl_5$ (Hugounenq, *Bl.* [3] **2**, 805; *A. ch.* [6] **20**, 559). Bei der Einw. von Chlor auf 3.5-Dichlor-anilin oder 3.4.5-Trichlor-anilin in Eisessig (Z., Sch., *B.* **27**, 546). Beim Leiten von Chlor in mit Eisessig angerührtes Pentachloranilin (Langer, *A.* **215**, 121).

Darst. Man sättigt 500 g reines Phenol mit trocknem Chlor, zuletzt bei 90—100°, fügt dann 25 g $SbCl_5$ hinzu und leitet weiter Chlor ein, zugleich langsam bis auf 125—130° erwärmend, bis die Gewichtszunahme 1106 g beträgt; man läßt dann 3—4 Tage stehen, wäscht das gepulverte Produkt mit verd. Salzsäure und krystallisiert es aus wenig Ligroin und dann aus Benzol um (Ba., *Bl.* [3] **11**, 559). Man erhitzt 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3) auf 200—210° bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung und krystallisiert nach dem Erkalten aus heißem Benzin um (Z., Sch., *B.* **27**, 546).

Krystalle aus (Chloroform oder CS_2). Tetragonal (Morel, *Bl.* [3] **2**, 806; *A. ch.* [6] **20**, 561; Offret, *Z. Kr.* **29**, 680; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 639, 643). Bei schneller Abkühlung der Schmelze ist außer dieser Form noch eine metastabile erhältlich, die stärker doppeltbrechend ist und bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam in die stabile übergeht (Schaum, *A.* **308**, 36). Hexachlorcyclohexadienon schmilzt bei 106° (Langer, *A.* **215**, 121). Unlöslich in Wasser (La.), ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und sehr leicht in $CHCl_3$ (Hugounenq, *Bl.* [3] **2**, 806; *A. ch.* [6] **20**, 560).

Beim Erhitzen von Hexachlorcyclohexadienon im geschlossenen Rohr auf eine 210° übersteigende Temperatur oder auf 160—170° in Gegenwart von Brom entsteht α-Oktachlorcyclohexenon (Barral, *Bl.* [3] **13**, 491). Bei 260° erfolgt Zerfall in Perchlorphenylenoxyd $(C_6OCl_4)_x$, (s. bei Pentachlorphenol, Bd. VI, S. 195) und Chlor (Zincke, Schaum, *B.* **27**, 547, 550 Anm.; vgl. Hugounenq, *Bl.* [3] **2**, 808; *A. ch.* [6] **20**, 564). Beim Erwärmen mit 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure, welche 1—2% Wasser enthält, auf 100° entsteht ausschließlich Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) (Ba., *Bl.* [3] **11**, 708; vgl. auch Bi., *B.* **37**, 4009). Auch bei der Einw. von rauchender oder warmer konz. Salpetersäure entsteht glatt Chloranil (Ba., *Bl.* [3] **11**, 709; Bi., *B.* **37**, 4009). Hexachlorcyclohexadienon wird leicht in Pentachlorphenol übergeführt, so bei der Einw. von Zinkstaub in siedendem Alkohol (Hu., *Bl.* [3] **2**, 807; *A. ch.* [6] **20**, 562), von Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig (Biltz, *B.* **37**, 4009; Bi., Giese, *B.* **37**, 4018), beim Erhitzen mit 90%iger Essigsäure (Z., Sch., *B.* **27**, 547), bei der Einw. von konz. wäßr. oder von alkoholischem Kali (Hu., *Bl.* [3] **2**, 807; *A. ch.* [6] **20**, 562). Beim 24-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 160° oder schneller beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Pentachlorphenol und Chloranil (Ba., *Bl.* [3] **11**, 706, 709). Dieselben Produkte erhält man auch durch Erhitzen mit $^1/_8$ Mol.-Gew. $AlCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 160—165° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser; beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. $AlCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 170—175° resultiert Perchlorbenzol und $COCl_2$ (Ba., *Bl.* [3] **13**, 345). Hexachlorcyclohexadienon wird, in $CHCl_3$ gelöst, von Chlor nicht verändert (Z., Sch., *B.* **27**, 547). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 130—135° entsteht Oktachlor-cyclohexadien-(1.4) (Bd. V, S. 114), Hexachlorbenzol und ein Produkt, welches nach Behandlung mit Wasser Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester $C_6Cl_5\cdot O\cdot PO(OH)_2$ liefert (Ba., *Bl.* [3] **13**, 418). Mit Natriummethylat (und Methylalkohol) entsteht der Äther $\begin{matrix}CH_3\cdot O\\CH_3\cdot O\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\CCl=\!=\!=CCl\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\O\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 771) (Z., Sch., *B.* **27**, 551). Beim Erwärmen von Hexachlorcyclohexadienon mit Säurechloriden und $AlCl_3$ in CS_2 resultieren Ester des Pentachlorphenols (Ba., *Bl.* [3] **13**, 340). Kocht man mit $AlCl_3$ und CS_2, so entstehen S_2Cl_2 und $CSCl_2$, und man erhält nach Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser neben wenig Pentachlorphenol, Bis-pentachlorphenyl-carbonat (Ba., *Bl.* [3] **13**, 347).

Über eine Verbindung C_6OCl_6 [Hexachlorcyclohexadienon(?)] vom Schmelzpunkt 46° s. Bd. VI, S. 194, Zeile 1 v. u.

2.4.6-Trichlor-6-brom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Trichlorphenolbrom"

$C_6H_2OCl_3Br = BrClC\!<\!\begin{matrix}CH:CCl\\CH:CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Die Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol (Bd. VI, S. 190) in verd. Kalilauge wird mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure versetzt, und über-

schüssiges, in Salzsäure gelöstes Brom hinzugegeben (BENEDIKT, *M.* **4**, 235). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 5 g 2.4.6-Trichlor-phenol-natrium in 500 ccm Wasser mit 3 ccm konz. Bromwasserstoffsäure, schüttet die pastenförmige Masse in eine gesättigte Lösung von 5 ccm Brom und läßt einige Zeit stehen; der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Chloroform umkrystallisiert (KASTLE, GILBERT, *Am.* **27**, 45). — Gelbe Krystalle. F: 99° (B.), 97° (K., G.). — Entwickelt bei höherer Temperatur Brom (B.). Beim Schmelzen unter Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in das isomere 2.4.6-Trichlor-3-brom-phenol (B.; K., G.).

2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Tribromphenolbrom" $C_6H_2OBr_4 = Br_2C<{CH:CBr \atop CH:CBr}>CO$. Zur Konstitution vgl. THIELE, EICHWEDE, *B.* **33**, 673. — *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf eine verd. wäßr. Phenollösung (BENEDIKT, *A.* **199**, 129; WEINREB, BONDI, *M.* **6**, 507). Aus einer wäßr. Lösung des Saligenins mit Bromwasser bei 50—60° (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 133, 140). Beim Versetzen verdünnter wäßriger Lösungen von Salicylsäure oder p-Oxy-benzoesäure mit überschüssigem Bromwasser (BE., *A.* **199**, 135). — *Darst.* Man setzt eine Lösung von 4,7 g Phenol in Wasser zu Bromwasser, welches 13 ccm Brom enthält, schüttelt und läßt einige Stunden stehen (KASTLE, LOEVENHART, *Am.* **27**, 32); den Niederschlag trocknet man auf porösen Platten und krystallisiert ihn aus $CHCl_3$ oder CS_2 um (BE., *A.* **199**, 128). — Citronengelbe Blättchen. Rhombisch bipyramidal (LEWIS, *Soc.* **81**, 1002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 94). Hat keinen festen Schmelzpunkt, sondern schmilzt um so höher, je kürzere Zeit man erhitzt, da schon unterhalb des Schmelzpunktes Brom abgespalten wird (OLIVIER, *R.* **28**, 355; vgl. auch LE., *Soc.* **81**, 1002). Unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Alkalien (BE.). Bildungswärme: WERNER, *Bl.* [2] **43**, 374. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen rascher als an freier Luft, unter Abspaltung von Brom; Bromdämpfe beschleunigen katalytisch die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur (K., LOE., *Am.* **27**, 38). Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Tetrabromcyclohexadienon in Schwefelkohlenstoff: K., LOE., *Am.* **27**, 34. Beim Erwärmen von Tetrabromcyclohexadienon findet schon unterhalb 100° Brom-Abspaltung statt (OLIVIER, *R.* **28**, 356). Bei 130° wird 1 At.-Gew. Brom abgespalten und es entsteht die Verbindung $OC<{CBr:CH \atop CBr:CH}>CBr\cdot BrC<{CH:CBr \atop CH:CBr}>CO$ (?) (Syst. No. 674) (BE., *A.* **199**, 133; vgl. K., GILBERT, *Am.* **27**, 51; O., *R.* **28**, 359). Tetrabromcyclohexadienon wird durch konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur (K., GI., *Am.* **27**, 43), oder beim Erhitzen bis zum Schmelzen (BE., *A.* **199**, 132) in 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol umgelagert. Beim Erwärmen der Eisessiglösung mit Bleiacetat auf 60—70° entsteht 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4) (Syst. No. **671**) (THIELE, EICHWEDE, *B.* **33**, 673). Auch beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (ZINCKE, *A.* **320**, 146 Anm. 6; K., SPEYER, *Am.* **27**, 43) oder beim Kochen mit wäßr. $AgNO_3$ (K., SP., *Am.* **27**, 42) erhält man 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4). Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure (BE., *A.* **199**, 130). Tetrabromcyclohexadienon wird durch verschiedene Reagenzien leicht in 2.4.6-Tribrom-phenol übergeführt, so durch konz. Bromwasserstoffsäure (K., GI., *Am.* **27**, 44), durch Zinn und Salzsäure (BE., *A.* **199**, 131), durch Zink und Schwefelsäure (LLOYD, *Am. Soc.* **27**, 8), durch warme Natriumsulfitlösung (LEWIS, *Soc.* **81**, 1003), beim Schütteln der Benzollösung mit wäßr. Ammoniak oder verd. Kalilauge (BE., *M.* **1**, 360). Schüttelt man die Lösung von Tetrabromcyclohexadienon in etwas Chloroform mit einer wäßr. Lösung von Jodkalium, so erfolgt quantitativ Umwandlung in 2.4.6-Tribrom-phenol (WERNER, *Bl.* [2] **43**, 373; vgl. auch K., LOE., *Am.* **27**, 37; O., *R.* **28**, 357). Auch beim Kochen von Tetrabromcyclohexadienon mit Alkohol (BE., *A.* **199**, 130), Aceton oder Xylol (AUWERS, BÜTTNER, *A.* **302**, 141), beim Schmelzen mit ($^1/_3$ Mol.-Gew.) Phenol (BE., *A.* **199**, 132), bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid in Eisessig (TH., E., *B.* **33**, 674), oder von Zinkdiäthyl in Äther (K., LOE., *Am.* **27**, 37) entsteht 2.4.6-Tribrom-phenol. Bei 10-stdg. Erhitzen von Tetrabromcyclohexadienon mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 100° erfolgt Bildung von 2.4.6-Tribrom-phenol und Tetrabrom-p-chinon (Bromanil) (K., LOE., *Am.* **27**, 36). Auch beim Kochen mit Eisessig entsteht neben Bromanil 2.4.6-Tribrom-phenol (A., BÜ., *A.* **302**, 132). Bei der Einw. von Jod in CS_2 entsteht die Verbindung $OC<{CBr:CH \atop CBr:CH}>CBr\cdot BrC<{CH:CBr \atop CH:CBr}>CO$ (?) (K., LOE., *Am.* **27**, 38), die auch durch Einw. von KI bei Abwesenheit von Wasser in Chloroform (K., LOE., *Am.* **27**, 36) oder durch Behandlung der CS_2-Lösung mit benzolsulfinsaurem Natrium (K., SP., *Am.* **27**, 41) gebildet wird. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt 2.4.6-Tribrom-phenol und 2.4.6-Tribrom-anilin (BE., *A.* **199**, 131). — Nachweis. Mit Anilin in Chloroformlösung entsteht eine tiefrote, schmutzig werdende, mit Benzidin in Chloroform eine intensiv grüne, bei größerer Konzentration purpurne Färbung (LLOYD, *Am. Soc.* **27**, 7).

1.2.4.6.6-Pentabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Tetrabromphenolbrom" $C_6HOBr_5 = Br_2C<{CBr:CBr \atop CH:CBr}>CO$. *B.* Man löst 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol (Bd. VI, S. 206) in verd. Kalilauge, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und gießt sofort überschüssiges

Bromwasser hinzu (BENEDIKT, *M.* **1**, 361). — Gelbe keilförmige Platten (aus $CHCl_3$). Monoklin (?) (DITSCHEINER, *M.* 1, **362**; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 74). F: 121° (B.). — Wird beim Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol zurückverwandelt (B.). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° in Pentabromphenol über (B.).

Hexabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3), „Hexabromphenol", „Pentabromphenolbrom" $C_6OBr_6 = Br_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$. *B.* Aus Pentabromphenol (Bd. VI, S. 206) und Brom wie bei 1.2.4.6.6-Pentabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (s. o.) (BENEDIKT, *M.* **1**, 363). — Gelbe Krystallkörner. Rhombisch bipyramidal (FELS, *Z. Kr.* **32**, 406; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 96). F: 128° (B.), 128—129° (F.). Unlöslich in kaltem Alkohol (B.). — Beim Kochen mit Alkohol entsteht Pentabromphenol (B.). Wird von Zinn und Salzsäure langsam angegriffen (B.). Kalilauge wirkt nur bei Siedehitze zersetzend ein (B.). Beim Erhitzen mit Anilin werden Pentabromphenol und Tribromanilin gebildet (B.).

2. Derivat des ***Cyclohexadien-(1.3)-ons-(5)*** $C_6H_6O = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH\cdot CH_2}>CO$ oder des ***Cyclohexadien-(1.4)-ons-(3)*** $C_6H_6O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$ (vgl. auch No. **1**).

2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-on-(5) $C_6H_2OCl_4 = ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH\cdot CCl_2}>CO$ oder **2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)** $C_6H_2OCl_4 = Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH:CCl}>CO$, **„Trichlorphenolchlor"**. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Suspension von 2.4.6-Trichlorphenol (Bd. VI, S. 190) (BENEDIKT, *M.* **4**, 233). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 20 g 2.4.6-Trichlor-phenol in 60 g Eisessig allmählich mit 150—200 g Chlorkalklösung (mit etwa 5% HClO), schüttelt gut durch und hebt die Ölschicht ab (der wäßr. Lösung kann durch Äther noch öliges Tetrachlorcyclohexadienon entzogen werden); das Öl löst man in Eisessig und verdunstet die Lösung in der Kälte (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 545). — Glasglänzende Säulen (aus Äther + Benzin). Rhombisch bipyramidal (DITSCHEINER, *M.* **4**, 234; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 34). F: 122° (Z., SCH.). — Die Krystalle färben sich auf Zusatz von konz. Kalilauge blau (B.). Liefert beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren 2.4.6-Trichlorphenol (Z., SCH.). Entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure HCl und zerfällt in 2.4.6-Trichlor-phenol und Chloranil (B.). Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung (B.).

3. Oxo-Verbindungen C_7H_8O.

1. ***1-Methylal-cyclohexadien-(1.3), $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd*** $C_7H_8O = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH-CH}>C\cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten eines Dampfstromes in eine wäßrige, bei 60° mit einer Lösung von 5 g Soda versetzte Lösung von 10 g bromwasserstoffsaurem Anhydroekgonindibromid (Syst. No. 3245) (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* **23**, 2880). Beim Zutropfen einer heißen wäßr. Lösung von Tropinonjodmethylat (Syst. No. 3180) zu einer siedenden Sodalösung (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 402; vgl. auch CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 492). Besser durch Digerieren einer konz. wäßr. Lösung von Tropinonjodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte und Aufkochen der filtrierten Lösung (W., *B.* **29**, 402). — Intensiv stechend riechendes Öl (EICH., EIN.). Erstarrt nicht bei —20° (EICH., EIN.). Kp_{14}: 70—72° (C., S.); Kp_{744}: 170—171° (Zers.); Kp_{120}: 121—122° (EICH., EIN.). D^0: 1,0327; $D^{14,5}$: 1,0202 (EICH., EIN.). Schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Salzsäure (W.). — Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Benzaldehyd, $KMnO_4$ oxydiert zu Benzoesäure; Ag_2O (gelöst in wäßr. Ammoniak und etwas NaOH) zu $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzoesäure (Syst. No. 895) (EICH., EIN.). Reduziert FEHLINGsche Lösung bei Wasserbadtemperatur (EICH., EIN.). NH_3 erzeugt einen gelben krystallinischen Niederschlag (EICH., EIN.).

$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehydschweflige Säure $C_7H_{10}O_4S = C_6H_7\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Vermischen von $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd mit konz. Natriumdisulfitlösung unter Eiskühlung (EICH., EIN., *B.* **23**, 2882). — $NaC_7H_9O_4S$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Soda spaltet Benzaldehyd ab.

$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldoxim $C_7H_9ON = C_6H_7\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Eintragen von $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd in überschüssige 25%ige Natronlauge und allmählichen Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* **23**, 2885). — Blättchen (aus Ligroin). Schmeckt unangenehm süß; F: 43—44° (EICH., EIN., *B.* **23**, 2885). — Liefert mit Brom in $CHCl_3$ die Verbindung $C_7H_9ONBr_2$ (s. u.) (EIN., KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 623).

Verbindung $C_7H_9ONBr_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von $\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldoxim in $CHCl_3$ bei 0° mit einer 10%igen Lösung von Brom in $CHCl_3$ (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 623). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 122°. Explodiert bei stärkerem Erhitzen.

Unlöslich in Wasser und Natronlauge. — Beim Kochen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht Benzaldehyd. Scheidet aus einer alkoholischen Jodkaliumlösung Jod aus.

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_7H_8O = HC<\substack{CO \cdot CH \\ CH \cdot CH_2}>C \cdot CH_3$.

2.4.5.6.6.1[1].1[1]-Heptachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_7HOCl_7 = ClC<\substack{CO \cdot CCl \\ CCl \cdot CCl_2}>C \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Mischen von 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $ClC<\substack{CO \cdot CCl \\ CCl \cdot CCl_2}>C \cdot CHO$ (Syst. No. 671a) mit PCl_5 unter gelindem Erwärmen (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4122). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion glatt 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzalchlorid.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = BrC<\substack{CO \text{———} CBr \\ CBr \cdot CBr(NO_2)}>C \cdot CH_3$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$] s. bei 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol, Bd. VI, S. 384.

3. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4)*** $C_7H_8O = OC<\substack{CH_2 \cdot CH \\ CH : CH}>C \cdot CH_3$.

2.3.3.5- oder 3.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) $C_7H_4OCl_4 = OC<\substack{CCl_2 \cdot CCl \\ CCl : CH}>C \cdot CH_3$ oder $OC<\substack{CCl_2 \cdot CH \\ CCl : CCl}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol (Bd. VI, S. 404) in Eisessig durch Einw. von Chlor oder unterchloriger Säure (ZINCKE, *A.* **328**, 283). — Prismen (aus Benzin). F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in kaltem Eisessig, unlöslich in Alkali und Sodalösung. — Macht aus KI in essigsaurer Lösung Jod frei. Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 2.3.6-Trichlor-p-kresol.

2.3.3.5.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) $C_7H_3OCl_5 = OC<\substack{CCl_2 \cdot CCl \\ CCl : CCl}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol (Bd. VI, S. 404) in Eisessig durch Einw. von Chlor oder unterchloriger Säure (ZINCKE, *A.* **328**, 285). Aus 1.2.3.3.5.5.6-Heptachlor-1-methyl-cyclohexanon-(4) (S. 19) beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig (Z.). — Farblose Prismen (aus heißem Benzin). F: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, weniger löslich in Benzin. — Macht in essigsaurer Lösung aus KI Jod frei. Wird von $SnCl_2$ zu 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol reduziert. Alkali färbt zuerst bläulich und löst dann allmählich unter Bildung von Tetrachlor-p-kresol. Wird von Chlor in essigsaurer Lösung nicht verändert.

2.3.3.5- oder 3.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) $C_7H_4OBr_4 = OC<\substack{CBr_2 \cdot CBr \\ CBr : CH}>C \cdot CH_3$ oder $OC<\substack{CBr_2 \cdot CH \\ CBr : CBr}>C \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser (BAUMANN, BRIEGER, *B.* **12**, 804; vgl. WERNER, *Bl.* [2] **46**, 278; vgl. auch ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 200). — Kleine Blättchen, die bei 108—110° unter Bromentwicklung schmelzen (BAU., BR.). — Zersetzt sich beim Stehen unter Wasser allmählich in CO_2 und 2.4.6-Tribrom-phenol (BAU., BR.).

4. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6)*** $C_7H_8O = HC<\substack{CH \cdot CO \\ CH : CH}>CH \cdot CH_3$.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = BrC<\substack{CBr \cdot CO \\ CBr : CBr}>C<\substack{CH_3 \\ NO_2}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$] s. bei 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol, Bd. VI, S. 363.

5. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_7H_8O = OC<\substack{CH : CH \\ CH : CH}>CH \cdot CH_3$.

Halogenderivate des Methylchinitrols $C_7H_7O_3N = OC<\substack{CH : CH \\ CH : CH}>C<\substack{CH_3 \\ NO_2}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$] aus Halogenderivaten des p-Kresols s. bei den entsprechenden Halogenderivaten des p-Kresols, Bd. VI, S. 403ff.

6. Derivat des ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-ons-(5)*** C_7H_8O oder des ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ons-(3)*** C_7H_8O oder des ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-ons-(3)*** C_7H_8O (vgl. No. 2).

2.4.6.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-on-(5) $C_7H_4OBr_4 = BrC<\substack{CO \cdot CBr_2 \\ CH \cdot CBr}>C \cdot CH_3$ oder **2.4.6.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)**

$C_7H_4OBr_4 = BrC<\overset{CO\cdot CBr}{CH\cdot CBr_2}>C\cdot CH_3$ oder **2.4.4.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(1.5)-on-(3)** $C_7H_4OBr_4 = Br_2C<\overset{CO\cdot CBr}{CH:CBr}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und viel überschüssigem Bromwasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 276). — Gelber Niederschlag, löslich in $CHCl_3$, Äther und Benzol. — Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Brom. Mit Jodkaliumlösung entsteht 2.4.6-Tribrom-m-kresol.

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6)*** $C_8H_{10}O = HC<\overset{CH\cdot CO}{CH:CH}>C(CH_3)_2$.

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) $C_8H_8OCl_2 = HC<\overset{CH\cdot CO}{CH:CH}>C<\overset{CHCl_2}{CH_3}$. *B.* Man setzt zu einer Lösung von 200 g o-Kresol in 500 g Chloroform allmählich eine heiße Lösung von 400 g Natriumhydroxyd in 500 g Wasser und erhält $1-1^1/_4$ Stde. im Sieden (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1805; vgl. A., KEIL, *B.* **35**, 4214). — Tafeln und Prismen. F: 33° (A., K.). Zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck (A., K.). Kp_{13}: 115—115,5° (A., VON DER HEYDEN, *B.* **42**, 2414). D_4^{44}: 1,2573; n_α^{44}: 1,52275; n_D^{44}: 1,52908; n_β^{44}: 1,54159; n_γ^{44}: 1,55792(?) (A., V. D. HEY.). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (A., *B.* **39**, 3748; A., HESSENLAND, *B.* **41**, 1793, 1806). Analog entsteht mit Äthylmagnesiumjodid 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (A., *B.* **39**, 3748; A., HESS., *B.* **42**, 2414).

Semicarbazon $C_9H_{11}ON_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) in konz. alkoh. Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wenig Wasser (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4214). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 198°.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_8H_{10}O = OC<\overset{CH:CH}{CH:CH}>C(CH_3)_2$.

$1^1.1^1$-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_8OCl_2 = OC<\overset{CH:CH}{CH:CH}>C<\overset{CHCl_2}{CH_3}$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *A.* **352**, 221. *B.* Aus p-Kresol, Chloroform und Natronlauge, neben 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 468). — *Darst.* Man gibt zu einer 65° warmen Lösung von 100 g p-Kresol in 240 g Chloroform eine noch warme Lösung von 200 g NaOH in 250 g Wasser innerhalb $^3/_4$—1 Stde. hinzu, versetzt mit 260 g H_2SO_4 + 260 g Wasser, treibt mit gespanntem Dampf über und verreibt das von Chloroform befreite Produkt mit verd. Natronlauge, wobei unverändertes p-Kresol und gleichzeitig entstandener Oxyaldehyd in Lösung gehen (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4212). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55° (A., W.). Kp_{13}: 140—142°; $D_4^{51,8}$: 1,2728; n_α^{51}: 1,53141; n_D: 1,53644; n_β^{51}: 1,54779; n_γ^{51}: 1,55832 (A., VON DER HEYDEN, *B.* **42**, 2414). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (A., W.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure β-Chlor-methacrylsäure $CHCl:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (A., HESSENLAND, *A.* **352**, 279). Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht p-Kresol (A., K., *B.* **36**, 1861). Die bei Einw. von PCl_5 entstehende Chlorverbindung läßt sich durch Natrium und Alkohol in o-Xylol, durch Erhitzen mit Wasser auf 180° in 4-Chlor-2-methyl-benzaldehyd überführen (A., K., *B.* **38**, 1693). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther entstehen zwei stereoisomere 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ole-(4); bei mehrmaliger Einw. von $CH_3\cdot MgI$ erhält man — durch Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol und Umlagerung des entstandenen 1-Methyl-1-[dichlormethyl]-4-methylen-cyclohexadiens-(2.5) — $4^2.4^2$-Dichlor-1-methyl-4-äthyl-benzol (A., K., *B.* **36**, 1868, 1871; A., *B.* **38**, 1704; A., HESS., *A.* **352**, 274).

Semicarbazon $C_9H_{11}ON_3Cl_2 = (CH_3)(CHCl_2)C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus einer konz. alkoh. Lösung des 1-Methyl-1-chlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wenig Wasser (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4212). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, Ligroin, sehr wenig in Wasser und Äther.

$1^1.1^1.1^1$-Trichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_7OCl_3 = OC<\overset{CH:CH}{CH:CH}>C<\overset{CCl_3}{CH_3}$. *B.* Man trägt Aluminiumchlorid in die auf 100° erwärmte Lösung von p-Kresol in CCl_4 ein und erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler (ZINCKE, SUHL, *B.* **39**, 4152). — Prismen (aus Benzin). F: 105°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, löslich in Eis-

essig und Benzin. — Wird durch konz. Schwefelsäure in HCl, $COCl_2$ und 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) gespalten (Z., SU.). Die alkoh. Lösung gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure p-Kresol (Z., SU.). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu 1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (Z., SCHWABE, *B.* **41**, 899).

Oxim $C_8H_8ONCl_3 = (CH_3)(CCl_3)C_6H_4{:}N\cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) in Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und tropft Natronlauge hinzu (ZINCKE, SUHL, *B.* **39**, 4152). — Nadeln (aus Benzin). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Benzin.

Acetylderivat des Oxims $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = (CH_3)(CCl_3)\cdot C_6H_4{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nädelchen (aus Essigsäure). F: 85—86°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (Z., SU.).

3. Derivat des ***1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4)*** $C_8H_{10}O = OC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C(CH_3)_2$ oder des ***1.1-Dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-ons-(6)*** $C_8H_{10}O = HC{<}{CH\cdot CO \atop CH:CH}{>}(CH_3)_2$ (vgl. auch No. 1 u. 2).

2.6-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_8H_8OCl_2 = OC{<}{CH:CCl \atop CH:CCl}{>}C(CH_3)_2$ oder **2.4-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6)** $C_8H_8OCl_2 = ClC{<}{CH\cdot CO \atop CH:CCl}{>}C(CH_3)_2$, **Filicinsäuredichlorid.** *B.* Aus Filicinsäure (Syst. No. 694) durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur (BOEHM, *A.* **307**, 263). — Platten (aus Petroläther). Schmilzt bei 79—80°; erstarrt bei 60° wieder krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Reagiert in alkoh. Lösung nicht mit $FeCl_3$.

4. ***1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_8H_{10}O = OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH{=\!=}CH}{>}CH\cdot CH_3$.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = OC{<}{CBr:C(CH_3) \atop CBr{=\!=}CBr}{>}C{<}{CH_3 \atop NO_2}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 482.

5. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)*** $C_8H_{10}O = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH{=\!=}CH}{>}CH\cdot CH_3$.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = OC{<}{C(CH_3):CBr \atop CBr{=\!=}CBr}{>}C{<}{CH_3 \atop NO_2}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 489.

6. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)*** $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CH_2}{>}C\cdot CH_3$.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = CH_3\cdot C{<}{CO{-\!-\!-}CBr \atop CBr\cdot CBr(NO_2)}{>}C\cdot CH_3$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 496.

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{12}O$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_9H_{12}O = OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH{=\!=}CH}{>}C(CH_3)_2$.

1[1].1[1]-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.2-Dimethyl-1-dichlor-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_{10}OCl_2 = OC{<}{CH:C(CH_3) \atop CH{=\!=}CH}{>}C{<}{CHCl_2 \atop CH_3}$. *B.* Entsteht neben 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd bei der Einw. von Chloroform auf eine erwärmte, alkal., wäßr. Lösung von asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) (AUWERS, *B.* **32**, 3599; vgl. A., WINTERNITZ, *B.* **35**, 465). — Zur *Darst.* vgl. A., KEIL, *B.* **35**, 4216. — Derbe Krystalle (aus Ligroin). F: 102—103°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (A.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3Cl_2 = (CH_3)_2(CHCl_2)C_6H_3{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 212°; leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol, sonst schwer löslich (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4216).

2. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_9H_{12}O = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH{=\!=}CH}{>}C(CH_3)_2$.

1[1].1[1]-Dichlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.3-Dimethyl-1-dichlor-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_{10}OCl_2 = OC{<}{C(CH_3):CH \atop CH{=\!=}CH}{>}C{<}{CHCl_2 \atop CH_3}$. *B.* Aus

asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486), Chloroform und Natronlauge neben 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 469; A., KEIL, *B.* **35**, 4216). — Krystalle (aus Petroläther). F: 56° (A., W.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3Cl_2 = (CH_3)_2(CHCl_2)C_6H_3:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 182—186°; ziemlich löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, kaum in Äther, Ligroin (AUWERS, KEIL, *B.* **35**, 4217).

3. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-on-(5)*** $C_9H_{12}O$ = $OC<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\C(CH_3):CH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

Dibrom-trimethylchinitrol aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_9O_3NBr_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(CH_3)\\C(CH_3):CBr\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 511.

Nitro-trimethylchinitrol aus Pseudocumenol $C_9H_{10}O_5N_2 = OC<\begin{smallmatrix}C(NO_2):C(CH_3)\\C(CH_3)=\!=CH\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 510.

4. ***1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)*** $C_9H_{12}O$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\C(CH_3):CH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

Dibrom-trimethylchinitrol aus 3.5-Dibrom-mesitol $C_9H_9O_3NBr_2$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CBr\\C(CH_3):CBr\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 519.

5. ***2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octen-(2)-on-(4)*** $C_9H_{12}O$ =

```
H2C—CH—C·CH3
 |  CH2  CH
H2C—CH—CO
```

B. Durch 10 Minuten langes Erhitzen von 1.3-Diäthylon-cyclopentan mit verdünntem alkoh. Natriumäthylat am Rückflußkühler (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4845) oder besser durch 2-stdg. Erhitzen mit konz. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 170° (S., B., *B.* **41**, 869). — Kp_{10}: 104—105°; D^{20}: 1,029; n_D^{20}: 1,51390 (S., B., *B.* **41**, 869). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton cis-3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) (S., B., *B.* **41**, 870). Durch Reduktion mit Alkohol und Natrium entsteht 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanol-(4) (Bd. VI, S. 51) (S., B., *B.* **41**, 869). — Semicarbazon. F: 205° (S., B., *B.* **40**, 4845).

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cycloheptadien-(4.6)-on-(3), Eucarvon*** (Eucarvol) $C_{10}H_{14}O = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\\HC\cdot CH:CH\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 97; vgl. auch KANONNIKOW, Ж. **33**, 108; *C.* **1901 I**, 1190. — *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von Carvonhydrobromid (S. 76) in absolutem Äther mit einer Lösung von 1 Tl. Kali in 2 Tln. Methylalkohol, solange noch ein Niederschlag von KBr entsteht (BAEYER, *B.* **27**, 812). Durch 10-stdg. Kochen von 8-Chlor-p-menthanon-(6)-[α-acetessigester]-(2) $H_2C<\begin{smallmatrix}CH[CCl(CH_3)_2]\cdot CH_2\\CO\text{———}CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit alkoh. Kali (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 237). — *Darst.* Man kühlt aus je 30 g Carvon hergestelltes Carvonhydrobromid, das in wenig Methylalkohol gelöst ist, gut in einer Kältemischung ab und läßt eine Lösung von 13 g KOH in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 100 ccm Methylalkohol langsam hinzufließen, dann erhitzt man ³/₄ Stunden zum Sieden (WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 104). — Öl, dessen Geruch an Pfefferminze und Menthon erinnert. Kp: 210—215°; Kp_{25}: 104—105° (B., *B.* **27**, 812); Kp_{20}: 104—106° (WALLACH, LÖHR, *A.* **305**, 238); Kp_{17}: 98—101° (R., WEI.); Kp_{12}: 85—87° (WA., KÖHLER, *A.* **339**, 104). D: 0,949 (WA., KÖ.); D^{20}: 0,952 (WA., L.); D_{20}^{20}: 0,9502 (DORMAAR, *R.* **23**, 400); D_4^{20}: 0,948 (B.). n_D: 1,5048 (WA., L.); n_D^{20}: 1,5092 (WA., KÖ.). Optisch inaktiv (B.). — Eucarvon geht bei einstündigem Kochen in Carvacrol über (B., *B.* **27**, 812); Geschwindigkeit der Umwandlung in Carvacrol bei 205°: DORMAAR, *R.* **23**, 400. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht asymm. Dimethylbernsteinsäure (B., *B.* **29**, 8). Bei der *Reduktion mit Natrium in Alkohol entstehen Dihydroeucarveol (B., B.* **27**, *1922;* WA., KÖ., *A.* **339**, 106) und Tetrahydroeucarveol (WA., KÖ.). Die Reduktion des Eucarvons mit Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Natronlauge führt zu drei isomeren Dieucarvelonen $C_{20}H_{30}O_2$ (WA., LÖ., *A.* **305**, 234; WA., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 364). Eucarvon läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 in Petroläther und Destillation des Reaktionsproduktes mit Chinolin in 2-Chlor-cymol überführen (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2558). Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin zu Eucarvonoxaminooxim (Syst. No. 1938) (HARRIES,

Stähler, *A.* **330**, 276). Eucarvon verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (B., *B.* **27**, 813). Liefert in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd Benzaleucarvon $C_{17}H_{18}O$; daneben entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ vom Schmelzp. 193—194° (S. 207) (Wa., *C.* **1898** I, 573; *B.* **29**, 1600; Wa., Löhr, *A.* **305**, 242). Beim Kochen von Eucarvon mit konz. methylalkoh. Kalilauge tritt eine unbeständige tiefblaue Färbung auf, die auf Zusatz von Wasser sofort verschwindet (charakteristisch) (B., *B.* **27**, 812; R., Wei., *B.* **36**, 237).

Oxim, 1.1.4-Trimethyl-cycloheptadien-(4.6)-oxim-(3), Eucarvoxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_3C_7H_5:N\cdot OH$. *Darst.* Man versetzt die vermischten Lösungen von 50 g Eucarvon in $^3/_4$ Liter 90%igem Alkohol und 50 g salzsaurem Hydroxylamin in ebensoviel Wasser mit einer konz. Lösung von 50 g NaOH, erwärmt $^3/_4$ bis höchstens 1 Stde. auf dem Wasserbade und gießt sofort nach dem Erkalten in viel mit etwas Essigsäure angesäuertes Eiswasser (Wallach, Löhr, *A.* **305**, 239). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 106° (Baeyer, *B.* **27**, 813; W., L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dihydroeucarvylamin (B., *B.* **27**, 3487; W., L.), Tetrahydroeucarvylamin und Tetrahydroeucarvon (Wallach, Köhler, *A.* **339**, 96, 115). Eucarvoxim ist gegen verd. Schwefelsäure und methylalkoh. Kali in der Siedehitze sehr beständig (B., *B.* **27**, 813). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. *B.* Beim Leiten von HCl in die Lösung des Oxims in Ligroin (W., K., *A.* **339**, 114). F: 68—70°. Verliert leicht HCl. — $C_{10}H_{15}ON + HBr$. F: 77—79° (W., K.).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_7H_5:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Konzentrisch gruppierte Prismen. F: 183—185° (Baeyer, *B.* **27**, 1923; Wallach, Köhler, *A.* **339**, 105).

2. ***Silvecarvon*** $C_{10}H_{14}O$, vielleicht ***1-Methyl-3-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-on-(2), m-Menthadien-(6.8(9))-on-(2)*** $HC\!\!<\!\!{CH_2-CH_2 \atop C(CH_3)\cdot CO}\!\!>\!\!CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus dem Oxim, das aus d-Silvestrennitrosochlorid durch HCl-Abspaltung entsteht, beim Kochen mit wäßr. Oxalsäurelösung (Wallach, *C.* **1907** II, 982; *A.* **357**, 74). — Eigenartig riechendes Öl.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 175—177°; ziemlich schwer löslich in Methylalkohol (W., *C.* **1907** II, 982; *A.* **357**, 75).

3. ***4-Methoäthyl-1-methylal-cyclohexadien-(1.5), p-Menthadien-(1.5)-al-(7), $\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminaldehyd*** $C_{10}H_{14}O = OHC\cdot C\!\!<\!\!{CH:CH_2 \atop CH\cdot CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_3)_2$[1]). *B.* Bei der Reduktion des Nitro-β-phellandrens (Bd. V, S. 132) mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte (Wallach, *A.* **340**, 3). — Kp_{13}: 111—112°. — Geht bei der Oxydation mit Natriumhypobromit in der Kälte in Cuminsäure, beim Kochen mit Ag_2O in Cuminsäure und Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 895) über.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CH:N\cdot OH$. Krystallmasse. F: 42—44°; Kp_{12}: 150°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Wallach, Beschke, *A.* **336**, 45).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 200—202°; färbt sich bald citronengelb und wird bei direkter Belichtung wieder farblos (Wallach, *A.* **340**, 3).

4. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthadien-(1.4(8))-on-(6)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}\!\!>\!\!C:C(CH_3)_2$.

Oxim, 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-oxim-(6), Isocarvoxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Wallach, *A.* **346**, 266. — *B.* Entsteht neben wenig Carvoxim, wenn man 4 g Carvonhydrobromid (S. 76) in alkoh. Lösung mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,8 g NaOH mehrere Stunden stehen läßt (Goldschmidt, Kisser, *B.* **20**, 2073). Entsteht auch beim Behandeln von Hydrobromcarvoxim (S. 76) mit alkoh. Kali (G., K.) oder mit methylalkoh. Natriummethylat (W., Lautsch, *A.* **346**, 276). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 142—143° (G., K.), 143—144° (W., L.). Kp_{12}: 157—159° (W., L.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (G., K.). Optisch inaktiv (W., L.). Löslich in Alkalien und sehr verd. Säuren (G., K.). Wird, in trocknem CS_2 gelöst, durch Chlorwasserstoff in inakt. Hydrochlorcarvoxim übergeführt (Baeyer, *B.* **29**, 12; W., L.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren (G., K.; W., L.) oder beim Kochen mit wäßr.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Francesconi, Sernagiotto, *G.* **43** I, 394.

Lösungen von Oxalsäure neben Carvacrol Carvolin $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)^2[C(OH)(CH_3)_2]^4$ (G., K.; W., L.). Beim Erhitzen von Isocarvoxim mit Kali auf 230—240° entsteht Carvacrylamin (W., NEUMANN, *B.* **28**, 1660). — Natriumsalz. Weißer Niederschlag (G., K.).

5. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), Carvon*** (Carvol) $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), d-Carvon*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\ CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$. Die heute geltende Formel des Carvons wurde von WAGNER (*B.* **27**, 2270; Ж. **26**, 342; **28**, 98) und TIEMANN, SEMMLER (*B.* **28**, 2145) aufgestellt. Ältere Anschauungen über die Konstitution des Carvons: KEKULÉ, *B.* **6**, 933; GOLDSCHMIDT, *B.* **20**, 491; WALLACH, *B.* **24**, 3985; *A.* **279**, 372; WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 366; COLLIE, *B.* **25**, 1114.

Vorkommen.

Neben d-Limonen im Kümmelöl (Carum Carvi L.) (VÖLCKEL, *A.* **85**, 246; vgl. auch SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **24**, 257; *A.* **40**, 330; *Berzelius' Jahresber.* **22**, 322) zu etwa 50—60% (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 457). Über die Bildung des Carvons in der Pflanze vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1896**, 47; *Gildem.-Hoffm.* **3**, 358. Im äther. Dillöl (aus den Früchten von Anethum graveolens L.) (GLADSTONE, *Soc.* **25**, 9; *J.* **1872**, 816; NIETZKI, *Ar.* **204**, 319) zu 40—60% (*Gildem.-Hoffm.* **3**, 400).

Bildung.

Das Oxim des d-Carvons entsteht aus den Nitrosochloriden des l-Limonens (Bd. V, S. 137) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (WALLACH, *A.* **246**, 227; **270**, 175).

Darstellung.

Man scheidet das Carvon aus Kümmelöl als Schwefelwasserstoffverbindung ab (VARRENTRAPP in: Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie; herausgegeben von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, Bd. IV [Braunschweig 1849], S. 686). Man sättigt ein Gemisch aus 20 Tln. Carvonfraktion, 5 Tln. Alkohol und 1 Tl. Ammoniak (D^{15}: 0,96) mit Schwefelwasserstoff, krystallisiert das ausgeschiedene Schwefelwasserstoffcarvon aus Methylalkohol um, zerlegt es durch Kochen mit alkoh. Kali und destilliert mit Wasserdampf (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 457). Nach WALLACH, LÖHR, LIPCZYNSKI (*A.* **305**, 224) erhält man bessere Ausbeuten, wenn man die Schwefelwasserstoffverbindung (50 g) mit einer Lösung von Kali (80 g) in Wasser (400 g) auf dem Wasserbade digeriert. Einfacher entzieht man dem Kümmelöl das Carvon dadurch, daß man mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit schüttelt, von Zeit zu Zeit das in Freiheit gesetzte Alkali mit verd. Säure neutralisiert, die nicht in Reaktion getretenen Anteile ausäthert und hierauf das Carvon aus seiner in der wäßr. Lösung befindlichen Additionsverbindung durch Natronlauge wieder abspaltet (SCH. & Co.).

Physikalische Eigenschaften.

Farblose, ausgesprochen nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung erstarrt (WALLACH, *A.* **252**, 129 Anm.). Kp: 224° (BEYER, *Ar.* **221**, 286), 224—225° (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1088); Kp_{755}: 230° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 458); $Kp_{753,2}$: 227° bis 228° (SCHIFF, *B.* **19**, 562); Kp_{11}: 104° (BRÜHL, *B.* **32**, 1224); Kp_9: 97—98° (HARRIES, *B.* **34**, 1928); Kp_{5-6}: 91° (SCH. & Co.). D^{11}: 0,9667 (GLADSTONE, *Soc.* **49**, 623); $D_{4\,vac}^{12,4}$: 0,9644; $D_{4\,vac}^{130,5}$: 0,8692 (EIJKMAN, *R.* **14**, 188); D_{15}^{15}: 0,9645 (SCH. & Co.); D^{19}: 0,9616 (H.); D_4^{20}: 0,9608 (BRÜHL); $D_{4\,vac}^{20}$: 0,9598 (BEYER); D_{20}^{20}: 0,961 (DORMAAR, *R.* **23**, 399); D_4^{228}: 0,7866 (SCHIFF). Löslich in 16—20 Vol. 50%igem, in 4 Vol. 60%igem und in 1,5—2 Vol. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.). Kryoskopisches Verhalten: BILTZ, *Ph. Ch.* **27**, 534. n_D: 1,5020 (GLADSTONE, *Soc.* **49**, 623); $n_{\alpha\,vac}^{12,4}$: 1,49923; $n_{\beta\,vac}^{12,4}$: 1,51280; $n_{\alpha\,vac}^{130,5}$: 1,44712; $n_{\beta\,vac}^{130,5}$: 1,45905 (EIJKMAN); $n_\alpha^{18,2}$: 1,49614; $n_D^{18,2}$: 1,49994; $n_\gamma^{18,2}$: 1,51824 (BRÜHL); n_D^{20}: 1,49952 (SCH. & Co.). Zur Molekularrefraktion vgl. auch KANONNIKOW, Ж. **13**, 274; *B.* **14**, 1698. $[\alpha]_D^?$: +62,07° (aus Kümmelöl), +62,32° (aus Dillöl) (BEYER). α_D: +59° 57′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). Mol. Verbrennungswärme von flüssigem Carvon bei konst. Druck: 1374,75 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **34**, 322). Dielektrizitätskonstante: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Carvon liefert bei der Insolation in wäßr.-alkoh. Lösung unter anderen Produkten ein Isomeres $C_{10}H_{14}O$ (S. 163) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 579; *B.* **41**, 1931). Bleibt bei 1-stdg. Erhitzen auf den Siedepunkt unverändert (BAEYER, *B.* **27**, 812; vgl. DORMAAR,

R. **23**, 397). Beim Erhitzen von Carvon mit krystallisierter Phosphorsäure (SCHWEIZER, *J. pr.* [1] **24**, 262; VÖLCKEL, *A.* **85**, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1088) auf 160—180° (REYCHLER, *Bl.* [3] **7**, 31), beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (SCHW.), bei gelindem Erwärmen mit $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* **18**, 1704) oder beim Kochen mit Ameisensäure (KLAGES, *B.* **32**, 1517) erfolgt Umlagerung in Carvacrol (Bd. VI, S. 527). Schüttelt man eine methylalkoholische Lösung von Carvon 35 Stdn. mit Barytwasser unter Luftzufuhr, so entsteht in einer Ausbeute von 8—12% p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6) (HARRIES, *B.* **34**, 2105; H., STÄHLER, *A.* **330**, 266). Bei der Oxydation von Carvon mit Permanganat entstehen Oxyterpenylsäure (Formel I) (WALLACH, *A.* **275**, 156; *B.* **27**, 1495; BEST, *B.* **27**, 1218, 3333), deren Lacton (Formel II) (W.) und β-Isopropenyl-glutarsäure (W.; TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2149).

I. $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot O$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH-CH_2$ $>CO$ (C(CH₃) mit CH verbunden)

II. $O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot O$ / $OC\cdot CH_2\cdot CH-CH_2$ $>CO$

III. $OC\cdot CH(CH_3)\cdot CH$——$HC\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ / H_2C——CH——CH_2 H_2C——CH——CH_2 / $CH_2{:}C\cdot CH_3$ $CH_3\cdot C{:}CH_2$

Hydrierung von Carvon über Nickel bei 150—160°: HALLER, MARTINE, *C. r.* **140**, 1302. Leitet man Carvon über erhitzten Zinkstaub, so entstehen p-Cymol und andere Produkte (ARNDT, *B.* **1**, 204). Bei raschem Eintragen von Natrium in die alkoh. Lösung von d-Carvon erhält man rechtsdrehendes Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ (Bd. VI, S. 63) (WALLACH, *A.* **275**, 111; vgl. auch LEUCKART, *B.* **20**, 114) und linksdrehendes α-Dicarvelon $C_{20}H_{30}O_2$ (Formel III) (W., SCHRADER, *A.* **279**, 379 Anm.). d-Carvon gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali oder Essigsäure linksdrehendes Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ und linksdrehendes α-Dicarvelon (W., SCHRADER, *A.* **279**, 379; W., LÖHR, LIPCZYNSKI, *C.* **1898** I, 572; *A.* **305**, 223). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam fast quantitativ ein Gemenge dimolekularer Produkte vom Kp_{21}: 240—250°, darunter α-Dicarvelon (HARRIES, *B.* **32**, 1316; H., KAISER, *B.* **32**, 1323). Carvon ist gegen Alkali nicht beständig und wird bei anhaltendem Kochen mit alkoh. Kali durchgreifend verändert (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 330). Schüttelt man d-Carvon mit 40%iger Schwefelsäure (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1719) oder läßt man es mit einem Gemisch von Eisessig und wäßr. starken Säuren längere Zeit stehen (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 677), so erhält man rechtsdrehendes p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6) (Carvonhydrat) und Carvacrol. Beim Eintragen von 6,6 ccm Brom in eine stark gekühlte Lösung von 10 ccm Carvon in 10 ccm Eisessig entsteht bei 120—122° schmelzendes Carvontetrabromid (S. 37) neben einem flüssigen Isomeren (W., SCHRADER, *A.* **279**, 390; W., *A.* **286**, 120). Carvon addiert in Eisessig Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff unter Bildung von Carvonhydrochlorid (WALLACH, *A.* **305**, 235; vgl. auch VARRENTRAPP in: Handwörterbuch der Chemie, hrsg. von LIEBIG, POGGENDORFF, WÖHLER, Bd. IV [Braunschweig 1849], S. 688; GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 488) bezw. Carvonhydrobromid (BAEYER, *B.* **27**, 811; W., *A.* **305**, 235; vgl. Go., KI., *B.* **20**, 2071). Phosphorpentachlorid löst sich bei gelindem Erwärmen in Carvon unter Bildung von 6.8-Dichlor-p-menthadien-(1.5) (?) (Bd. V, S. 130); versetzt man, ohne zu kühlen, mit Petroläther überschichtetes PCl_5 mit Carvon und erwärmt auf dem Wasserbade, so entsteht 2-Chlor-cymol (Bd. V, S. 423) (KLAGES, KRAITH, *B.* **32**, 2557). Analog entsteht mit PBr_5 2-Brom-cymol (KL., KR.). Bei der Einw. von P_2S_3 auf Carvon entsteht p-Cymol; P_2S_5 erzeugt Thiocarvacrol (Bd. VI, S. 532) (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1088). Schweflige Säure in wäßr. Lösung wird von Carvon bei längerem Schütteln unter Bildung von „Carvonhydrosulfonsäure" (S. 155) addiert (KNOEVENAGEL, LANGE, *B.* **37**, 4041). Beim Kochen von Carvon mit Natriumdisulfitlösung entsteht das Natriumsalz der „Dihydrocarvondisulfonsäure" (S. 155), aus der sich Carvon durch Alkalien nicht regenerieren läßt (LABBÉ, *Bl.* [3] **23**, 281). Carvon geht beim Schütteln mit einer wäßr. Lösung von neutralem Natriumsulfit unter Bildung von freiem Alkali in Lösung (BURGESS, *Analyst* **29**, 81; *C.* **1904** I, 1456; SADTLER, *Am. Soc.* **27**, 1321) und kann aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder abgeschieden werden (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 457). d-Carvon liefert mit Hydroxylamin das Carvoxim vom Schmelzpunkt 72° (S. 156) (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 1578; WALLACH, *A.* **275**, 118; **277**, 133 Anm.) und bei Anwendung eines Überschusses von Hydroxylamin Oxaminocarvoxim $CH_3\cdot HC{<}^{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}_{CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3){:}CH_2$ (Syst. No. 1938) (W., SCHRADER, *A.* **279**, 367; HARRIES, MAYRHOFER, *B.* **32**, 1345).

Beim Erhitzen von d-Carvon mit Ammoniumformiat auf 200° entsteht die Formylverbindung des rechtsdrehenden Dihydrocarvylamins (Syst. No. 1595) (WALLACH, *B.* **24**, 3984; *A.* **275**, 120; vgl. LEUCKART, *B.* **20**, 113; WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 345). Carvon liefert mit Isoamylformiat und Natrium Oxymethylencarvon (Syst. No. 671a) (W., *B.* **28**, 32; vgl. Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 330). Die Kondensation von Carvon mit Benzaldehyd in alkal. Lösung führt zu festen, schlecht charakterisierten Produkten (WALLACH, *A.* **305**, 274). Carvon gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit HCN

in Gegenwart von viel KCN 1-Methyl-4-methoäthenyl-2-cyan-cyclohexanon-(6) (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 949). Kocht man Carvon mit Bromessigester und Zinkspänen und unterwirft das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation, so erhält man [2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-essigester (W., *A.* **314**, 162). Erwärmt man Carvon mit Natriumacetessigester in alkoh. Lösung und kocht den entstandenen Ester mit Natronlauge, so erhält man 9-Methyl-3-isopropenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-on-(7) (Formel I) (RABE, *B.* **36**, 225; R., WEILINGER, *B.* **36**, 227; **37**, 1667). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Carvon und Acetessigester entsteht die

$$\begin{array}{llll} H_2C-CH & \text{———} & CH_2 & CH_2 \\ OC & CH(CH_3) & CH\cdot & C \\ H_2C-C(OH) & \text{———} & CH_2 & CH_3 \end{array}$$

I.

β-Form (Ketoform) des Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigesters (Formel II) (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 489; RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 234). Carvon bildet mit Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin den Dihydrocarvonyl-cyanessigsäureäthylester (Form. III) (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4465). Reagiert in der Kälte nicht mit Phenylisocyanat; in der Wärme entsteht Diphenylharnstoff (LEUKART, *B.* **20**, 115). Reaktion mit Semioxamazid: KERP, UNGER, *B.* **30**, 592. Durch Einw. von Methylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther auf Carvon (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1120; KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2310) und Zersetzung des Additionsproduktes mit 40%iger Schwefelsäure in der Kälte (KL., S.; R., EMMERICH, *B.* **41**, 1397) oder mit wäßr. Phosphorsäure (R., E.) entstehen 2-Methyl-p-menthatrien-(x.x.8(9)) bezw. 2-Methylen-p-menthadien-(x.8(9)) (Bd. V, S. 441) und 2-Methyl-p-menthen-(8(9))-on-(6) (S. 138) (R., L.; KOHLER, *Am.* **37**, 374). Behandelt man Carvon mit Methylmagnesiumbromid oder -jodid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung, so erhält man 1.2-Dimethyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) (Bd. VI, S. 101) (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2309; RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1397). Über Produkte der Einw. von Arylmagnesiumhalogeniden auf Carvon vgl. auch ZELINSKY, D. R. P. 202720; *C.* **1908** II, 1837.

$$H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[CCl(CH_3)_2]\cdot CH_2}{CO\text{———}CH(CH_3)}CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \quad \text{II.}$$

$$H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[C(CH_3):CH_2]\cdot CH_2}{CO\text{———}CH(CH_3)}CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \quad \text{III.}$$

Verhalten von Carvon im Tierkörper: HILDEBRANDT, *H.* **36**, 441.

Analytisches.

Bestimmung in ätherischen Ölen: Man schüttelt 5 ccm des Öles in einem 200 ccm-Kolben mit graduiertem Hals („Cassia-Kolben") mit einer gesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfit und etwas Phenolphthalein auf dem Wasserbade und versetzt so lange mit verd. Essigsäure, bis bei weiterem Schütteln keine Rötung mehr erfolgt; dann läßt man erkalten, treibt das nicht in Lösung gegangene Öl durch Auffüllen mit Wasser in den Hals des Kolbens und bestimmt die Volumabnahme (BURGESS, *Analyst* **29**, 80, 81; *C.* **1904** I, 1456; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 604; vgl. auch SADTLER, *Am. Soc.* **27**, 1321). Bestimmung mit Natriumdisulfit: LABBÉ, *Bl.* [3] **23**, 283. Bestimmung als Oxim: KREMERS, SCHREINER, *C.* **1897** II, 146; K., *C.* **1899** II, 206; WALTHER, *P. C. H.* **41**, 613; als β-Naphthylhydrazon: ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 375.

Additionelle Verbindungen des d-Carvons.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff $2C_{10}H_{14}O + H_2S$. Zur Konstitution vgl. HARRIES, *B.* **34**, 1928. — *B.* Der über 190° siedende Anteil des Kümmelöls wird mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen, der vorher mit H_2S gesättigt und dann mit NH_3 versetzt wurde (VARRENTRAPP in: Handwörterbuch der Chemie, hrsg. von LIEBIG, POGGENDORFF und WÖHLER, Bd. IV [Braunschweig 1849], S. 686). Siehe auch oben unter Darst. von d-Carvon (S. 153). — Nadeln (aus Alkohol). Triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). Monoklin (prismatisch?) (ARZRUNI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 664). F: 210—211° (CLAUS, FAHRION, *J. pr.* [2] **39**, 365; SCHIMMEL & Co., Ber. April **1898**, 29 Anm.), 224—225° (HARRIES, *B.* **34**, 1928). — Reagiert weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid (H.). Zerfällt beim Behandeln mit alkoh. Kali in H_2S und Carvon (V.).

Verbindung mit schwefliger Säure, „Carvonhydrosulfonsäure" $C_{10}H_{16}O_4S$. *B.* Durch Schütteln von d-Carvon mit wäßr. schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, LANGE, *B.* **37**, 4041). — $NaC_{10}H_{15}O_4S$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $BaC_{20}H_{30}O_8S_2$. Blättchen.

„Dihydrocarvondisulfonsäure" $C_{10}H_{18}O_7S_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von d-Carvon mit Natriumdisulfitlösung (LABBÉ, *Bl.* [3] **23**, 281). — $Na_2C_{10}H_{16}O_7S_2$. Weißes hygroskopisches Pulver.

Funktionelle Derivate des d-Carvons.

Rechtsdrehendes Oxim des d-Carvons, α-Oxim[1]) des d-Carvons, gewöhnliches d-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = CH_3\cdot C \begin{matrix} \lessdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ \lessdot CH \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvon und Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 1578; G., ZÜRRER, *B.* **18**, 1730; WALLACH, *A.* **275**, 118; **277**, 133 Anm.). Aus dem α-Nitrosochlorid (WALLACH, *A.* **246**, 227) und dem β-Nitrosochlorid (W., *A.* **270**, 175) des l-Limonens durch Erwärmen mit alkoh. Alkali[1]). Durch Oxydation von Oxaminocarvoxim (Syst. No 1938) mit $KMnO_4$ (HARRIES, MAYRHOFER, *B.* **32**, 1349). — *Darst.* 100 g Carvon werden mit einer Lösung von 50 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 ccm Methylalkohol vermischt und bei Zimmertemperatur 3—4 Tage sich selbst überlassen; darauf gießt man in das doppelte Volumen Wasser. Ausbeute: 98—99% der Theorie (HARRIES, Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JACOBSON, Bd. II, Tl. I [Leipzig 1902], S. 939; vgl. *A.* **328**, 322). — Platten (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 298; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 662). F: 71° (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 1730; HARRIES, MAYRHOFER, *B.* **32**, 1350), 72° (WALLACH, *A.* **245**, 256; GOLDSCHMIDT, COOPER, *Ph. Ch.* **26**, 712). Nicht unzersetzt flüchtig (G., Z.). Mit Wasserdampf flüchtig (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 459). D^{73}: 1,0160 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 670). Aus Gemischen von d- und l-Carvoxim scheiden sich beim Schmelzpunkt deren isomorphe Mischungen ab (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 469). Über die Löslichkeit von d-Carvoxim in d-Limonen und in wäßr. Alkohol vgl. Go., Coo., *Ph. Ch.* **26**, 711. $[\alpha]_D^{15}$: +40,9° (2,0492 g in 18,2602 g absol. Alkohol) (Go., Coo.); $[\alpha]_D^{17}$: +39,71° (in Alkohol; p = 9,846) (W., *A.* **246**, 227); $[\alpha]_D^{19}$: +43,9° (2,0521 g in 18,8343 g 96%igem Alkohol) (Go., Coo.). Innere Reibung beim Schmelzpunkt: BECK. — Carvoxim wird in essigsaurer Lösung durch Natriumamalgam oder Zinkstaub zu zwei diastereoisomeren Carvylaminen (Syst. No. 1596) reduziert (GOLDSCHMIDT, *B.* **26**, 2084; Go., FISCHER, *B.* **30**, 2069; vgl. Go., KISSER, *B.* **20**, 486; WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 377). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht vorwiegend Dihydrocarvylamin (W., *A.* **275**, 119, 121; W., SCH.) neben Carvylamin (W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 345). Beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung des Carvoxims fällt vorübergehend das schon durch kaltes Wasser spaltbare salzsaure Salz des Carvoxims aus (Go., ZÜRRER, *B.* **18**, 1730). Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoh. (Go., Z.; WALLACH, *A.* **270**, 178) oder eisessigsaure (BAEYER, *B.* **29**, 19) Lösung des Carvoxims entsteht Hydrochlor-d-carvoxim (S. 76). Analog erhält man mit HBr Hydrobrom-d-carvoxim (Go., KISSER, *B.* **20**, 2072; B., *B.* **29**, 21). Beim Kochen von Carvoxim mit alkoh. Schwefelsäure bilden sich Carvacrol und Carvacrylamin (W., *A.* **275**, 118). Konz. Schwefelsäure erzeugt bei gelinder Wärme 4-Amino-thymol $(CH_3)^3C_6H_2(C_3H_7)^6(OH)^1(NH_2)^4$ (Syst. No. 1855) (W., SCH., *A.* **279**, 369; **346**, 268). Beim Erhitzen von Carvoxim mit Kali auf 235° entsteht Carvacrylamin (W., *A.* **279**, 374).

Methyläther $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Carvoxim, gelöst in Alkohol, beim Erwärmen mit Natriumalkoholat und Methyljodid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 1730). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destillieren.

Acetat $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Carvoxim und Acetylchlorid (G., Z., *B.* **17**, 2072). — Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Semicarbazone des d-Carvons $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Hochschmelzendes Semicarbazon. *B.* Aus d-Carvon, salzsaurem Semicarbazid und $NaHCO_3$ in verd. Alkohol (RUPE, DORSCHKY, *B.* **39**, 2113, 2372). — Sechsseitige Tafeln. Monoklin sphenoidisch (HOTZ, *B.* **39**, 2113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 663). F: 162—163° (BAEYER, *B.* **27**, 1923; **28**, 640; WALLACH, KÖHLER, *A.* **339**, 105; R. D.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich (R., D.). $[\alpha]_D^{20}$: +115,1° (in Pyridin; p = 5,12) (R., D.); $[\alpha]_D^{16}$: +151,7° (in Methylalkohol; p = 6,189) (W., K.). — Geht beim Kochen in Lösungsmitteln teilweise, bei langem Aufbewahren vollständig in die bei 141—142° schmelzende Form über (R., D.).

b) Niedrig schmelzendes Semicarbazon. *B.* Durch Zugeben von d-Carvon, Alkohol und Kaliumacetat zu einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid in der Kälte (RUPE, DORSCHKY, *B.* **39**, 2113, 2372). — Monoklin sphenoidisch (HOTZ, *B.* **39**, 2113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 663). F: 141° (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 681 Anm. 3), 141—142° (R., D.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich (R., D.). $[\alpha]_D^{20}$: +113,3° (in Pyridin; p = 5,00) (R., D.). — Geht beim Kochen in Lösungsmitteln, bei längerem Erhitzen auf 170—175°, sowie beim Aufbewahren in die bei 162—163° schmelzende Form über (R., D.).

---

[1]) Ein stereoisomeres β-Oxim des d-Carvons, „l-β-Carvoxim", wurde (neben dem α-Oxim) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DEUSSEN, HAHN (*B.* **43**, 519) aus l-Limonen-nitrosochlorid gewonnen; vgl. den Artikel l-Carvoxim, S. 157.

b) ***Linksdrehendes p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), l-Carvon*** $C_{10}H_{14}O$ = $CH_3 \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CH \cdot CH_2} \gtrdot CH \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *V.* Im Krauseminzeöl (Mentha crispa L. und andere Varietäten) (GLADSTONE, *Soc.* **17**, 11; *J.* **1863**, 548; FLÜCKIGER, *B.* **9**, 473). Im Öl von Lindera sericea Bl. (Kuro-moji-Öl) (KWASNICK, *B.* **24**, 82). — Über Bildung von l-Carvon aus d-Limonen s. u. bei l-Carvoxim. — *Darst.* 50 ccm Carvonfraktion aus Krauseminzeöl werden mit 20 ccm Alkohol verdünnt und unter Eiskühlung mit H_2S gesättigt; alsdann wird zu der Lösung soviel bei 0° gesättigte alkoh. Ammoniaklösung gesetzt, daß die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, und abermals langsam H_2S eingeleitet; die sich alsbald ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt, aus Chloroform (3 Tle.) und Alkohol (1 Tl.) umkrystallisiert und durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (auf 50 g H_2S-Verbindung 80 g KOH und 400 g H_2O) zerlegt (WALLACH, LÖHR, LIPCZYNSKI, *A.* **305**, 224; vgl. BAEYER, *B.* **28**, 640). — Über Isolierung des Carvons aus äther. Ölen mit Hilfe von Natriumsulfit vgl. d-Carvon (S. 153). — Kp: 223—224° (BEYER, *Ar.* **221**, 286); Kp_{763}: 230—231° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 458; Kp_9: 97—98°; Kp: 228° (HARRIES, *B.* **34**, 1928). D_{15}^{15}: 0,9652 (SCH. & Co.); D^{19}: 0,9616 (H.); $D_{4,\,vac}^{20}$: 0,9593 (BEYER). n_D^{20}: 1,4988 (SCH. & Co.). $[\alpha]_D^{3}$: —62,46° (BEYER); α_D: —59° 40′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.). — Beim Schütteln der methylalkoh. Lösung von l-Carvon mit Barytwasser unter Luftzufuhr entsteht p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6) (HARRIES, *B.* **34**, 2105; H., STÄHLER, *A.* **330**, 267). Zum chemischen Verhalten vgl. auch d-Carvon, S. 153.

Verbindung von l-Carvon mit Schwefelwasserstoff. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 60). F: 190° (WA., LÖ., LI., *A.* **305**, 224); der Schmelzpunkt schwankt (wohl infolge geringer Verunreinigungen) zwischen 192° und 210° (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 267).

Linksdrehendes Oxim des l-Carvons, α-Oxim des l-Carvons, gewöhnliches l-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_6{:}N \cdot OH$ (vgl. auch Limonenonoxim, S. 158). *B.* Aus l-Carvon und Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, COOPER, *Ph. Ch.* **26**, 712). Aus den Nitrosochloriden des d-Limonens durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (TILDEN, SHENSTONE, *Soc.* **31**, 558; *J.* **1877**, 428), durch Kochen mit Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 2220; vgl. WALLACH, *A.* **246**, 226) oder durch Behandeln mit alkoh. Alkali (W., *A.* **246**, 227; **270**, 175). Durch Einw. von Natriummethylat auf d-Limonen-nitrosochlorid, neben dem β-Oxim des l-Carvons (s. u.) (DEUSSEN, HAHN, *A.* **369**, 60). — *Darst.* s. d-Carvoxim, S. 156. — Monoklin sphenoidisch (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 298; vgl. MASKELYNE, *J.* **1879**, 396; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 662). F: 71° (T., SH.; G., Z.), 72° (WALLACH, *A.* **245**, 256; GOLDSCHMIDT, COOPER, *Ph. Ch.* **26**, 712). Mit Wasserdampf flüchtig (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 459). D^{73}: 1,0140 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 670). Löslichkeit in d-Limonen und in wäßr. Alkohol: Go., Coo. Aus Gemischen von d- und l-Carvoxim scheiden sich beim Schmelzpunkt deren isomorphe Mischungen ab (ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 469). $[\alpha]_D^{14,5}$: —40,9° (1,996 g in 18,2308 g absol. Alkohol) (Go., Coo.); $[\alpha]_D^{18}$: —39,34° (in Alkohol; p = 4,328) (W., *A.* **246**, 227); $[\alpha]_D^{15}$: —43,5° (1,9799 g in 18,8826 g 96%iger Alkohol) (Go., Coo.). Innere Reibung beim Schmelzpunkt: BECK. — Gibt mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{10}H_{15}ONBr_2$ (T., SH.).

Rechtsdrehendes Oxim des l-Carvons, β-Oxim des l-Carvons, „d-β-Carvoxim" $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_6{:}N \cdot OH$. *B.* Neben dem α-Oxim des l-Carvons (s. o.) bei der Abspaltung von HCl aus d-Limonen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat; die beiden Oxime werden mit Hilfe der Benzoylverbindungen getrennt, von denen die des α-Oxims in kaltem Ligroin die weniger lösliche ist (DEUSSEN, HAHN, *C.* **1909** I, 1237; *A.* **369**, 61). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +68,3° (in Benzol).

Semicarbazon des l-Carvons $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_6{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 162—163° (BAEYER, *B.* **28**, 640).

c) ***Inaktives p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6), dl-Carvon*** $C_{10}H_{14}O$ = $CH_3 \cdot C \lessdot \genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_2}{CH \cdot CH_2} \gtrdot CH \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *V.* Im Gingergrasöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **71**, 463). — *B.* Beim Kochen von „Pinoltribromid" (Bd. VI, S. 28) oder Isopinoldibromid (Bd. VI, S. 65) mit wäßr. Kalilauge (WALLACH, *A.* **306**, 272). Aus akt. und inakt. Carveolmethyläther (Bd. VI, S. 97) und CrO_3 in Eisessig (W., *A.* **281**, 132, 141). Aus inakt. p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6) (Syst. No. 740) beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 80° (HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 293) oder aus dessen Oxim beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **291**, 348). Durch Kochen von dl-Nitrosopinen (S. 160) mit Oxalsäure in Eisessig (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 234). — Ein Präparat von dl-Carvon aus Gingergrasöl zeigte Kp: 230—231°; Kp_5: 85—85,5°; D_{15}^{15}: 0,9645; n_D^{20}: 1,50030 und war noch schwach rechtsdrehend (W., H.).

Oxim des dl-Carvons, dl-Carvoxim $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_6{:}N \cdot OH$. Ist in Eisessig monomolekular (WALLACH, *A.* **246**, 231). — *B.* Aus Dipenten-nitroso-

chlorid (Bd. V, S. 139) beim Erwärmen mit alkoh. Kali (WALLACH, A. 245, 268). Beim Vermischen der Lösungen gleicher Mengen von d- und l-Carvoxim (WALL., A. 246, 227). — Monoklin (prismatisch?) (BEYER, Z. Kr. 18, 298; LIEBISCH, A. 281, 133; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 663). F: 92—93° (WALLACH, A. 245, 268), 93—94° (WALBAUM, HÜTHIG, J. pr. [2] 71, 464). Schwerer löslich als die akt. Komponenten; löst sich in warmer NaOH und kann dieser Lösung durch Äther entzogen werden (WALL., A. 246, 228).

Semicarbazon des dl-Carvons $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 154—156° (BAEYER, B. 28, 640), 153—154° (WALB., H., J. pr. [2] 71, 464).

6. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-on-(6) (?), p-Menthadien-(1.8(9))-on-(6) (?) aus Limonen, Limonenon*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (?)[1]) (s. auch No. 5). *B.* Durch Oxydation von Limonenol (Bd. VI, S. 97) mit Chromsäuremischung (GENVRESSE, C. r. 132, 415). — Angenehm riechende Flüssigkeit. D^{20}: 0,9606. n_D^{20}: 1,487. $[\alpha]_D^{20}$: +16° 4'.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. F: 85,5°; nach dem Schmelzen und Wiedererstarren hat das Limonenonoxim denselben Schmelzpunkt 72° wie Carvoxim; abgesehen vom ursprünglichen Schmelzpunkt ist Limonenonoxim mit l-Carvoxim identisch (G., C. r. 132, 415).

7. ***„Dihydrocuminaldehyd"*** $C_{10}H_{14}O$ ***aus dem „Dihydrocuminalkohol" des Gingergrasöles.*** Struktur des Kohlenstoffskeletts $OHC-C{<}^{C-C}_{C-C}{>}C-C{<}^{C}_{C}$ [2]). *B.* Aus „Dihydrocuminalkohol" (Bd. VI, S. 97) (unbekannt, ob rechts- oder linksdrehend) durch Oxydation mit Chromsäuremischung (SCHIMMEL & Co., C. 1904 II, 1469; WALBAUM, HÜTHIG, Ch. Z. 28, 1143; J. pr. [2] 71, 468). — Kp_{755}: 235°; Kp_4: 85°; D^{15}: 0,9698; n_D^{20}: 1,50702; α_D: —37° 54' (l = 100 mm) (W., H., J. pr. [2] 71, 468). — Oxydiert sich an der Luft sehr langsam (W., H., J. pr. [2] 71, 469). Bei der Oxydation mit ammoniakal. Silberlösung entsteht „Dihydrocuminsäure" $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 895) (W., H., J. pr. [2] 71, 469). — Das Semioxamazon schmilzt bei 228° (W., H., J. pr. [2] 71, 468).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198—198,5° (W., H., J. pr. [2] 71, 468).

8. ***p-Menthadien-(1.x)-al-(9)*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}^{CHO}_{CH_2}$ oder $CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}C:C{<}^{CHO}_{CH_3}$ oder $CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH}{>}C\cdot CH{<}^{CHO}_{CH_3}$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf β-Terpineolnitrosochlorid (Bd. VI, S. 62) und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Oxalsäurelösung (WALLACH, SCHMITZ, A. 345, 132). — Kp_{11}: 96°. D^{19}: 0,97. n_D^{19}: 1,4952. — Wird durch alkal. Silberlösung zu einer Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 895) oxydiert.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 209° (W., SCH., A. 345, 133).

9. ***Keton*** $C_{10}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_7:CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot C_6H_5O:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methylcyclohexen-(1)-on-(4) (?) (S. 55) und Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat (BÉHAL, C. r. 132, 345; Bl. [3] 25, 246). — Krystalle. F: 73°. Kp_{25}: 160°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht pfefferminzartig.

10. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C{<}^{CH:C(CH_3)}_{C(CH_3):CH}{>}CO$.

1¹.1¹-Dichlor-1.1.2.5-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_{12}OCl_2 = {}^{CH_3}_{Cl_2HC}{>}C{<}^{CH:C(CH_3)}_{C(CH_3):CH}{>}CO$. *B.* Neben wenig 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzaldehyd bei der Einw. von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (AUWERS, B. 17, 2977; AU., WINTERNITZ, B. 35, 465; AU., KEIL, B. 35, 4217). Man destilliert nach beendeter Reaktion das Chloro-

---

[1]) Wird nach dem Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] der 4. Aufl. dieses Handbuches von BLUMANN, ZEITSCHEL (B. 47, 2624) als sehr unreines Carvon angesprochen.

[2]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] als p-Menthadien-(1.8(9))-al-(7) $OHC\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}^{CH_2}_{CH_3}$ erkannt (SEMMLER, ZAAR, B. 44, 460).

form ab, verreibt den in der Kälte erstarrenden Rückstand mehrfach mit verd. Alkali und destilliert das Keton im Vakuum (Au., Köckeritz, *A.* **352**, 288). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 96,5° (Au., *B.* **29**, 1109). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (Au., *B.* **17**, 2977). Unlöslich in Kalilauge (Au., *B.* **17**, 2977). — Wird durch Zink und Eisessig zu Pseudocumenol und Methylenchlorid reduziert (Au., W.). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (Au., *B.* **17**, 2978). Wird von Kalilauge bei 110° nicht angegriffen (Au., *B.* **17**, 2978). Beständig gegen Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und $AlCl_3$ (Au., W.). Mit Brom und Eisessig entsteht zunächst eine Verbindung $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$, dann eine Verbindung $C_{10}H_9OCl_2Br_3$ (s. u.) (Au., *B.* **29**, 1110).

Verbindung $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Brom und Eisessig (Au., *B.* **29**, 1109). — Nadeln (aus Eisessig). F: 147°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin.

Verbindung $C_{10}H_9OCl_2Br_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit Brom und Eisessig (Au., *B.* **29**, 1110). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 203—204°.

Semicarbazon des 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) $C_{11}H_{15}ON_3Cl_2 = C_{10}H_{12}Cl_2{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallmehl (aus verd. Alkohol). F: 192° (Auwers, Keil, *B.* **35**, 4217).

1¹.1¹-Dibrom-1.1.2.5-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1.2.5-Trimethyl-1-dibrommethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_{12}OBr_2 = \frac{CH_3}{Br_2HC}{>}C{<}\frac{CH:C(CH_3)}{C(CH_3):CH}{>}CO$. *B.* Aus Pseudocumenol, Bromoform und Kalilauge (Auwers, *B.* **18**, 2656; vgl. Au., Winternitz, *B.* **35**, 465). — Krystalle. F: 105° (Au.). — Gibt an alkoh. Kali viel leichter Halogen ab als die analoge Chlorverbindung (Au.).

1¹.1¹-Dichlor-3.6-dibrom-1.1.2.5-tetramethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 3.6-Dibrom-1.2.5-trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_{10}OCl_2Br_2 = \frac{CH_3}{Cl_2HC}{>}C{<}\frac{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}{>}CO$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol (OH = 1; Bd. VI, S. 511) und Chloroform in alkalischer Lösung (Auwers, Winternitz, *B.* **35**, 468). — Prismen (aus Petroläther). F: 99—100°.

11. ***1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2)***, „Bicyclopentenpentanon" $C_{10}H_{14}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}{>}C{:}C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Dicyclopentyliden-cyclopentanon bei eintägigem Stehen von Cyclopentanon mit einer konz. Natriumäthylatlösung oder mit Salzsäure (Wallach, *B.* **29**, 2963). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyclopentanons aus adipinsaurem Calcium (Wislicenus, *A.* **275**, 313; vgl. Wa.). — Flüssig. Kp: 253—254°; Kp_{12}: 117—119° (Wa.). D: 1,0176 (Wa.). n_D^{20}: 1,52095 (Wa.).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (Wallach, *B.* **29**, 2964), 128° (Wa., *B.* **30**, 1095).

12. ***4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexen-(3)-on-(2), Umbellulon*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form. Zur Konstitution vgl. Semmler, *B.* **40**, 5022; **41**, 3988; vgl. dazu Tutin, *Soc.* **93**, 252. — *V.* Im äther. Öl der Blätter des californischen Lorbeerbaums (Umbellularia californica Meissn.) als Hauptbestandteil (Power, Lees, *Soc.* **85**, 634). — Farblose Flüssigkeit von minzeartigem, beißendem Geruch. Kp_{749}: 219—220° (P., L.); Kp_{10}: 92,5—93° (S., *B.* **41**, 3991). D_{15}^{15}: 0,9581 (P., L.); D^{20}: 0,950; n_D: 1,48325; α_D: —36° 30′ (l = 100 mm) (S., *B.* **41**, 3991). α_D: —37° (l = 100 mm) (P., L.). — Geht beim Erhitzen auf ca. 280° unter Druck in Thymol über (S., *B.* **41**, 3993). Liefert bei der Oxydation mit kalter $KMnO_4$-Lösung als Hauptprodukt Umbellulonsäure $H_2C{<}\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ C(C_3H_7)\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Lees, *Soc.* **85**, 641; Tutin, *Soc.* **89**, 1105; vgl. S., *B.* **40**, 5022). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydroumbellulol (Bd. VI, S. 68) (S., *B.* **40**, 5019; **41**, 3992). Umbellulon addiert in Chloroformlösung 2 Atome Brom (Lees, *Soc.* **85**, 641). Reagiert mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid in alkoh. Lösung unter Bildung von wenig Umbellulonsemicarbazon (S., *B.* **41**, 3990) und viel Umbellulonsemicarbazidsemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6$ (Syst. No. 2079) (P., L., *Soc.* **85**, 635; S.). Mit Hydroxylamin entsteht Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim $C_{10}H_{15}({:}N\cdot OH)\cdot NH\cdot OH$ (P., L.).

$$\begin{matrix}HC—CO—C\cdot CH(CH_3)_2\\ \| \quad\quad / \quad |\\ CH_3\cdot C—CH—CH_2\end{matrix}$$

Umbellulondibromid $C_{10}H_{14}OBr_2$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 5022; **41**, 3994. — *B.* Aus Umbellulon und Brom in Chloroform (LEES, *Soc.* **85**, 641). — Unbeständiges Öl. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck eine isomere Verbindung (Dibromdihydroumbellulon), ein Keton $C_{10}H_{13}OBr$ (L.) und p-Cymol (TUTIN, *Soc.* **89**, 1117).

Keton $C_{10}H_{13}OBr$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **41**, 3994. — *B.* Aus Umbellulondibromid durch Erhitzen unter vermindertem Druck, neben Dibromdihydroumbellulon (LEES, *Soc.* **85**, 641). — Hellgelbes Öl. Kp_{20}: 140—145°. — Entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform sofort. Verbindet sich nicht mit HBr. Wird durch Zink und Eisessig in α-Dihydroumbellulon $C_{10}H_{16}O$ (S. 137) verwandelt.

Dibromdihydroumbellulon $C_{10}H_{14}OBr_2$. Zur Konstitution vgl. TUTIN, *Soc.* **89**, 1109; SEMMLER, *B.* **41**, 3994. — *B.* Aus Umbellulondibromid (s. o.) durch Erhitzen unter vermindertem Druck, neben einem Keton $C_{10}H_{13}OBr$ (LEES, *Soc.* **85**, 641). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 119—119,5°. $[\alpha]_D$: $+6,4°$ (0,5232 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch Zink und Eisessig in Bromdihydroumbellulon verwandelt. Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

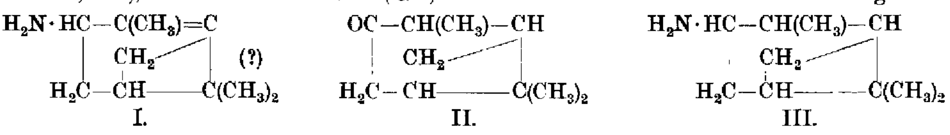
Bromdihydroumbellulon $C_{10}C_{15}OBr$. *B.* Aus Dibromdihydroumbellulon (s. o.) durch Behandlung mit Zink und Eisessig (LEES, *Soc.* **85**, 644). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Petroläther. $[\alpha]_D$: $-70,1°$ (0,4163 g in 25 ccm Chloroform). — Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

Semicarbazon des Umbellulons $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Umbellulon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid in Alkohol, neben dem Semicarbazidsemicarbazon, von dem es durch heißes Wasser getrennt wird (SEMMLER, *B.* **41**, 3991). — Krystalle (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 240—243°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

13. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(1)-on-(3), Carvopinon*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dl-Nitrosopinen in geringer Menge durch wiederholte Behandlung mit Oxalsäurelösung im Dampfstrome (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 232). — Dem Pinocamphon sehr ähnlich, aber anders als Carvon riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 94—96°. — Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgende Oxydation mit CrO_3 entsteht Pinocamphon. Beim Erwärmen mit Hydroxylaminlösung entsteht Nitrosopinen (W., E.; W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 240).

OC—C(CH₃)=C
| CH₂ |
H₂C—CH——C(CH₃)₂

Oxim, dl-Nitrosopinen („Nitrosoterpen") $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}{:}N\cdot OH$ [1]). *B.* Aus dl-Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153) durch Behandlung mit alkoh. Natronlauge (TILDEN, *Soc.* **28**, 515; *J.* **1875**, 391) oder Kalilauge (WALLACH, *A.* **245**, 252) oder Piperidin (neben Pinennitrolpiperidid) (GOLUBEW, Ж. **40**, 1017; *C.* **1908** II, 1865; vgl. dazu W., *A.* **245**, 254). — *Darst.* Man erwärmt 100 g Pinennitrosochlorid mit einer Lösung von 12 g Natrium in 300 ccm 90 %igem Alkohol, bringt das ausgeschiedene Natriumchlorid durch Zusatz von Wasser in Lösung und gießt in überschüssiges, mit Essigsäure angesäuertes Wasser (W., *A.* **268**, 198). Zur Reinigung wäscht man mit Petroläther und krystallisiert aus Essigester um (W., *A.* **268**, 198) oder destilliert mit Wasserdampf (W., E., *A.* **346**, 232). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STORY-MASKELYNE, *Soc.* **28**, 518; *J.* **1879**, 396; BEYER, *Z. Kr.* **18**, 299; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 683). F: 129—130° (T.), 131° (W., *A.* **245**, 252), 134—135° (GOLUBEW). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes (T.). Sehr wenig löslich in Wasser (T.) und Petroläther (W., *A.* **268**, 198), leicht löslich in Äther (Go.). Unverändert löslich in heißer Natronlauge und



warmer konz. Schwefelsäure (T.). — Bei der Oxydation von Nitrosopinen mit Permanganat erhält man eine neutrale, bei 153° schmelzende Verbindung ($C_9H_{12}O_2N$?) und eine Ketonsäure (Schmelzpunkt des Semicarbazons ca. 210°) (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 241). Nitrosopinen liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Pinylamin (Formel I) und wenig Pinocamphon (Formel II) (WALLACH, *A.* **268**, 199; *C.* **1898** I, 573; W., SMYTHE, *A.* **300**, 287; vgl. auch W., Terpene und Campher, S. 231, 241). Bei der Reduktion von Nitrosopinen mit Natrium und Amylalkohol wird Pinocamphylamin (Formel III)

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. [1. I. 1910] haben RUZICKA, TREBLER (*Helvetica Chimica Acta* **4**, 568) für diese Verbindung die nebenstehende Formel aufgestellt und halten Nitrosopinen für diastereoisomer mit Pinocarvonoxim, während dem Carvopinon weiterhin obige Formel zugeschrieben wird.

HO·N:C—C(:CH₂)—CH
| CH₂ |
H₂C—CH——C(CH₃)₂

erhalten (TILDEN, SHEPHEARD, *Soc.* **89**, 1560). Bei vorsichtiger Spaltung des Nitrosopinens mit Oxalsäure entsteht Carvopinon (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 232). Nitrosopinen läßt sich direkt in Carvon überführen, wenn man es in Eisessiglösung mit Oxalsäure 1 Stunde in schwachem Sieden erhält, oder wenn man eine Eisessiglösung von Nitrosopinen mit nicht mehr als 1 Mol.-Gew. HCl nicht zu lange Zeit kocht (W., E.). Beim Kochen von Nitrosopinen mit verd. Salzsäure erhält man (aus primär entstandenem Carvon) Carvacrol (URBAN, KREMERS, *Am.* **16**, 404; MEAD, KREMERS, *Am.* **17**, 607; BAEYER, *B.* **28**, 646; vgl. auch WALLACH, *B.* **28**, 1313; *A.* **300**, 291). Verbindet sich mit 2 At.-Gew. Brom (W., SMYTHE, *A.* **300**, 290) zu einer krystallisierten Verbindung, die beim Erhitzen HBr verliert (T., *Soc.* **28**, 516; *J.* **1875**, 391). Bei der Reduktion des Bromadditionsproduktes mit Zink und Eisessig erhält man Dihydrocarvon (W., SM.) und Carvylamin (W., ROJAHN, *A.* **313**, 368). — $NaC_{10}H_{14}ON$. *B.* Durch Fällen einer äther. Lösung von Nitrosopinen mit $C_2H_5\cdot ONa$ (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* **18**, 2223).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carvopinon und Semicarbazid in Alkohol (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 233). — Prismen (aus siedendem Methylalkohol), die oberhalb 300° noch nicht geschmolzen sind und sich bei höherer Temperatur zersetzen. — Liefert selbst bei Anwendung von Oxalsäure das Keton teilweise zu Carvon isomerisiert zurück.

14. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-on-(4), Verbenon*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form. *V.* Im spanischen Verbenaöl (aus den Blättern von Verbenaceen) (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 887). — *Darst.* Durch die Natriumsulfit-Natriumdicarbonat-Methode wird das Verbenon isoliert und von gleichzeitig ausgeschiedenem Citral durch Schütteln mit alkal. Cyanessigsäure-Lösung befreit; man stellt das Semicarbazon dar und spaltet dieses mit Phthalsäureanhydrid (K.). — Pfefferminz- und campherähnlich riechendes Öl. Kp_{16}: 103—104°. D^{17}: 0,974. n_D: 1,49951. α_D: +66°. Unlöslich in Wasser. — $KMnO_4$-Lösung wird sofort entfärbt, eine Brom-Eisessiglösung nicht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 2%iger Lösung entsteht Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$ (Syst. No. 1284).

HC=C(CH_3)—CH[1]
| CH₂ |
OC—CH——C(CH_3)₂

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 208—209°; leichter löslich in Alkohol als Citralsemicarbazon (K., *B.* **33**, 889).

15. ***6.6-Dimethyl-2-methylal-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2), Myrtenal*** $C_{10}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Myrtenol (Bd. VI, S. 99) mit Chromsäure und Reinigen über das Semicarbazon (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 1369). — Kp_{10}: 87—90°. D^{20}: 0,9876. n_D: 1,50420. — Wird bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol größtenteils polymerisiert. — Semicarbazon. F: ca. 230°. Schwer löslich.

HC=C(CHO)—CH
| CH₂ |
H_2C—CH——C(CH_3)₂

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72° (S., B., *B.* **40**, 1369). — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in Myrtensäurenitril (Syst. No. 895) über.

16. ***6.6-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(3), Pinocarvon*** (Isocarvon) $C_{10}H_{14}O$ =

OC—C(:CH_2)—CH
| CH₂ |
H_2C—CH——C(CH_3)₂ .

a) ***Aktives Pinocarvon***(?) $C_{10}H_{14}O$ (?). *B.* Aus linksdrehendem Pinocarveol (?) (Bd. VI, S. 99) durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 230).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Erstarrt bei starkem Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse; Kp_{20}: 140°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 231).

Semicarbazone $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Niedrigschmelzende Form. Krystalle. F: 209—210°; leichter löslich in Methylalkohol als die hochschmelzende Form (W., *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 230).

b) Hochschmelzende Form. Feine Nädelchen. F: ca. 320° (Zers.); sehr wenig löslich in Methylalkohol und Essigester (W., *C.* **1905** II, 675; *A.* **346**, 230).

b) ***Inaktives Pinocarvon*** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Durch Oxydation von inakt. Pinocarveol (Bd. VI, S. 99) in Eisessig mit CrO_3 (W., *A.* **277**, 150; **279**, 387; **346**, 222; vgl. W., *A.* **300**,

[1]) Obige Formel, die zur Zeit des Literatur-Schlußtermins der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] noch nicht feststand, ist inzwischen durch BLUMANN, ZEITSCHEL (*B.* **46**, 1180; vgl. auch RUZICKA, TREBLER, *Helv. chim. Acta* **4**, 569 Anm. 1) bewiesen worden.

286). — Flüssigkeit von eigenartigem, beim Erwärmen pfefferminzartigem Geruch. Kp: 222—224° (W., *A.* **279**, 387); Kp_{12}: 95° (W., *A.* **346**, 223). D^{19}: 0,989 (W., *A.* **279**, 387); D^{20}: 0,984 (W., *A.* **346**, 223). n_D^{19}: 1,5067 (W., *A.* **279**, 387); n_D^{20}: 1,5050 (W., *A.* **346**, 223). — Pinocarvon verharzt an der Luft rasch (W., *A.* **279**, 388). Liefert bei der Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung inakt. Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964), neben Oxalsäure (W., *A.* **346**, 224). Färbt sich in Berührung mit Säuren tiefrot (W., *A.* **279**, 388). H_2S fällt aus der Lösung von Pinocarvon in alkoh. Ammoniak eine in Alkohol sehr wenig lösliche, in Chloroform leicht lösliche amorphe Verbindung (W., *A.* **279**, 388). Pinocarvon verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer krystallisierten, schon durch Wasser zersetzbaren Verbindung (W., *A.* **277**, 150).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$ [1]). Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (WALLACH, *A.* **277**, 150; **346**, 223). — Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (W., *A.* **277**, 150). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine von Pinylamin verschiedene Base $C_{10}H_{17}N$ (Syst. No. 1596) (W., *A.* **346**, 223).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallisiert nicht gut. F: 204°; schwer löslich (WALLACH, SMYTHE, *A.* **300**, 286).

17. ***Keton*** $C_{10}H_{14}O$ ***aus β-Terpineolnitrosochlorid,*** vielleicht $CH_3\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ oder $CH_3\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CH_2:CH\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ (C und CO verbunden). *B.* Man läßt auf β-Terpineolnitrosochlorid (Bd. VI, S. 62) methylalkoh. Natriummethylat einwirken und erwärmt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Schwefelsäure (WALLACH, SCHMITZ, *A.* **345**, 136). — Eigenartig menthonähnlich riechendes Öl. Kp: 218—220°; Kp_{13}: 93°. D^{20}: 1,001. n_D^{20}: 1,4937. — Reduziert Silberlösung nicht. Entfärbt sofort Brom und Permanganatlösung.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 124—125° (W., SCH.).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 218° (W., SCH.).

18. ***Camphenon, Dehydrocampher*** $C_{10}H_{14}O$ [2]). *B.* Entsteht neben Azocamphanon beim Erhitzen von Diazocampher (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3566) (SCHIFF, *B.* **14**, 1376; ANGELI, *G.* **24** II, 318). — Leichtflüchtige Krystalle (aus Petroläther). F: 168—170° (A.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (A.). — Wird von Natrium und Alkohol zu Campher reduziert (A.). Addiert in Chloroform oder CS_2 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von Camphenondibromid (A., RIMINI, *G.* **26** II, 50). Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff Camphenonhydrobromid (s. u.) (A., R.). Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (A.), aber kein Oxaminooxim (HARRIES, MATFUS, *B.* **32**, 1342).

$H_2C-CH—CN_2$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C-C(CH_3)\cdot CO$

Camphenonhydrobromid $C_{10}H_{15}OBr$. *B.* Durch 2-tägiges Stehen von Camphenon mit Bromwasserstoff in Eisessig (ANGELI, RIMINI, *B.* **28**, 819; *G.* **26** II, 49). — Nadeln (aus Petroläther). F: 114°. — Sehr beständig gegen Säuren. Wird von alkoholischem Kali leicht in Camphenon und HBr gespalten. Hydroxylamin erzeugt das Oxim des Camphenons.

Camphenondibromid $C_{10}H_{14}OBr_2$. *B.* Aus Camphenon und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform oder CS_2 (A., R., *G.* **26** II, 50). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. Sehr leicht löslich in Alkohol usw. — Wird durch alkoholisches Kali leicht in „Bromcamphenon" und HBr zerlegt.

Keton $C_{10}H_{13}OBr$ („Bromcamphenon"). *B.* Beim Behandeln von Camphenondibromid mit alkoh. Kali (A., R., *G.* **26** II, 51). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70°.

Oxim des Camphenons $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. *B.* Aus Camphenon und Hydroxylamin in Gegenwart von NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (ANGELI, *G.* **24** II, 324). — F: 132°. — Liefert in Eisessig mit konz. $NaNO_2$-Lösung „Pernitrosocamphenon" (s. u.) (ANGELI, RIMINI, *B.* **28**, 1078).

Pernitrosoverbindung aus Camphenon, „Pernitrosocamphenon" $C_{10}H_{14}O_2N_2$. *B.* Aus Camphenonoxim in Eisessig und konz. $NaNO_2$-Lösung (ANGELI, RIMINI, *B.* **28**, 1078). — F: 47°. Unlöslich in Alkalien und Säuren. — Verbindet sich mit Brom zu Pernitrosocamphenondibromid (S. 163) (A., R., *G.* **26** II, 48).

---

[1]) Vgl. dazu die Anm. bei Nitrosopinen, S. 160.

[2]) Besitzt nach einer Arbeit von BREDT, HOLZ (*J. pr.* [2] **95**, 139), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, die nebenstehende Konstitution.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ | $C(CH_3)_2$ | $HC—CH$, $\diagdown CH \diagup$

Pernitrosocamphenondibromid $C_{10}H_{14}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus „Pernitrosocamphenon" (S. 162) und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 48). — Krystalle (aus Ligroin). F: 133°. Sehr schwer löslich in kaltem Ligroin.

19. ***Isocamphenon*** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Aus „3-Brom-pernitrosocampher" (S. 122), „Iso-3-brom-pernitrosocampher" (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 47) oder „3-Chlor-pernitrosocampher" (S. 118) (ANGELI, ANGELICO, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **12** I, 431) bei Einw. von konz. Schwefelsäure. — *Darst.* Zu 40 g gut gekühlter konz. Schwefelsäure fügt man allmählich ca. $^1/_2$ g gepulverten „Iso-3-brom-pernitrosocampher" (ANGELICO, MONTALBANO, *G.* **30** II, 292). — Unbeständige citronengelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 92° (A., R.). Riecht stark nach Rosen (A., M.).

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Citronengelbe Krystalle. F: ca. 170° (ANGELI, RIMINI, *G.* **26** II, 48), 168° (ANGELICO, MONTALBANO, *G.* **30** II, 293).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 233° (A., M., *G.* **30** II, 294).

20. ***Pinenon*** $C_{10}H_{14}O$. *B.* Man oxydiert Pinenol $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VI, S. 101) mit Chromsäuregemisch (GENVRESSE, *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 402). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{42}: 132°. D^0: 0,9953. n_D: 1,5002. $[\alpha]_D^{18}$: —21,12° (in Chloroform, p = 18,6). Unlöslich in Wasser.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Pinenol bei der Einw. von nitrosen Gasen oder von Stickstoffperoxyd auf Pinen (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 405). Aus Pinenon durch salzsaures Hydroxylamin (G.). — Blättchen (aus Äther). F: 89°. Kp_{40}: 170° (teilweise Zersetzung). Leicht löslich in Äther. $[\alpha]_D^{17}$: —22,3° (in Chloroform, p = 5,4).

Dibromid des Oxims $C_{10}H_{15}ONBr_2$. F: 152°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 407).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 82° (G., *C. r.* **130**, 919; *A. ch.* [7] **20**, 404).

21. ***Keton*** $C_{10}H_{14}O$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Aus d-Carvon (S. 153) bei Insolation in wäßr.-alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **17** I, 580; *B.* **41**, 1931). — Krystalle. F: 100°. Kp: 206,5°. Ähnelt im Aussehen und Geruch dem Campher. Löslich in den gewöhnlichen Solvenzien außer in Wasser. — Beständig gegen $KMnO_4$.

Oxim $C_{10}H_{15}ON = C_{10}H_{14}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Petroläther). Monoklin (BOERIS, *R. A. L.* [5] **17** I, 580; *B.* **41**, 1933). F: 126—128°; sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien (C., S., *R. A. L.* [5] **17** I, 580; *B.* **41**, 1933).

Semicarbazon $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 239° (C., S., *R. A. L.* [5] **17** I, 580; *B.* **41**, 1933).

7. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (?)*** $C_{11}H_{16}O$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.7.7-Trimethyl-3-[phenylamino-methyl]-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (?) (Syst. No. 1601) mit Dichromat und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 121975; *C.* **1901** II, 248). — Stechend riechendes Öl. Kp_{15}: 104—105°. — Die Disulfitverbindung wird schon durch Wasser gespalten.

```
    HC—C(CH3)—CH2
    ‖   C(CH3)2  |   (?)
OHC·C—CH———CH2
```

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Methylen-campher, α-Methylen-campher*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von siedender alkoh. Kalilauge auf 3-Brom-3-methyl-campher (S. 140) (MINGUIN, *C. r.* **136**, 752). — Nach Campher riechende Krystallmasse. F: 30—35°; Kp: 218° (M.). $[\alpha]_D$: +127,5° (in Alkohol) (M.; vgl. auch HALLER, *C. r.* **136**, 1223). — Liefert bei der Oxydation in Acetonlösung mit $KMnO_4$ Camphersäure (M.). Durch Anlagerung von HBr in Eisessig entsteht leicht 3^1-Brom-3-methyl-campher (M.).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CH2
```

3^1-Chlor-3-methylen-campher, α-Chlormethylen-campher $C_{11}H_{15}OCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. 3-Oxymethylen-campher (Syst. No. 668) und 2 Mol.-Gew. PCl_3, zuletzt auf dem Wasserbade (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 361). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 11—12°. Kp: 241—242°. D^{15}: 1,09. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Mit alkoh. Kali entsteht unter Erwärmung 3-Oxymethylen-campher. Beim Erwärmen mit überschüssigem methylalkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 3-Aminomethylen-campher (Syst. No. 668); mit 1,5 Mol.-Gew. Ammoniak entsteht Imino-bis-methylencampher (Syst. No. 1873). Blankes

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:CHCl
```

Natrium überzieht sich in der äther. oder benzolischen Lösung des Chlorids, mit einer rötlichbraunen Kruste, die beim Umschütteln mit fuchsinroter Farbe gelöst wird. — Riecht schwach nach Campher, nicht stechend.

3¹-Brom-3-methylen-campher, α-Brommethylen-campher $C_{11}H_{15}OBr$, s. nebenstehende Formel. Nadeln. F: 31—32°; Kp: 260—261°; Kp_{40}: 158° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 362). — Riecht schwach, nicht stechend.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——C:CHBr$

3. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(4 oder 5)-on-(2)*** $C_{11}H_{16}O$, siehe nebenstehende Formeln. *B.* Durch Destillation des Anhydrids der cis-p-Menthan-dicarbonsäure-(1.8) unter gewöhnlichem Druck (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **145**, 256; *Bl.* [4] **3**, 145). — Schwach grünlichgelbe, ziemlich bewegliche, stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 93—95°. D^0: 0,9886; $D_4^{12,9}$: 0,9783. n_D: 1,49018. — Addiert in Chloroform Brom.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / CH_2 / CH_2 / $HC=C——C(CH_3)_2$ oder $HC—C(CH_3)—CO$ / CH_2 / CH_2 / $HC—CH——C(CH_3)_2$

Oxim $C_{11}H_{17}ON = C_{11}H_{16}:N\cdot OH$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 150—151°; Kp_{16}: 138—140° (B., G., *C. r.* **145**, 257; *Bl.* [4] **3**, 147).

4. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-2-äthylal-bicyclo-[0.1.3]-hexan, tricyclisches Noreksantalal*** $C_{11}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, *B.* **43**, 1724, 1898. — *V.* Im ostindischen Sandelholzöl (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** II, 1757). — *B.* Man läßt auf eine mit Wasser versetzte Lösung des enol-Acetats des tricyclischen Eksantalals (Bd. VI, S. 553) in Benzol Ozon einwirken und zersetzt das Ozonid mit Wasserdampf (SE., *B.* **42**, 588). Man schüttelt eine Benzollösung von tricyclischem Noreksantalol (Bd. VI, S. 102) mit Chromsäuregemisch (SE., ZAAR, *B.* **43**, 1891). — Flüssigkeit von würzigem Geruch. Kp_6: 86—87°; Kp_{761}: 222—224° (SCH. & Co.); Kp_{11}: 92—94° (SE., Z.). D^{20}: 0,9938 (SCH. & Co.), 0,9964 (SE., Z.). n_D: 1,48301 (SE., Z.); n_D^{20}: 1,48393 (SCH. & Co.). α_D: —38° 48′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.), —30,8° (l = 100 mm) (SE., Z.). — Liefert bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder mit Sauerstoff in verd. Sodalösung glatt Noreksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (Syst. No. 895) (SCH. & Co.). Wird durch Natrium und Alkohol in tricyclisches Noreksantalol $C_{11}H_{18}O$ übergeführt (SE., *B.* **42**, 589). Beim Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid entsteht das Acetat der enol-Form $C_{13}H_{18}O_2$ (Bd. VI, S. 551) (SE., Z.), das bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in feuchtem Aceton Teresantalsäure liefert (SE., Z., *B.* **43**, 1892; SCH. & Co.).

$H_2C—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$ / CH_2 / $HC——C\cdot CH_3$ / CH

Oxim $C_{11}H_{17}ON = C_{11}H_{16}:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_7: 135—137° (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 103); Kp_{10}: 142—144° (SEMMLER, *B.* **42**, 588). — Liefert mit Acetanhydrid ein Acetat (SE.).

Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3 = C_{11}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 216° (SEMMLER, *B.* **42**, 588), 223—224° (SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1910**, 103), 224° (SE., ZAAR, *B.* **43**, 1891). Schwer löslich in Alkohol (SCH. & Co.).

5. ***Jasmon*** $C_{11}H_{16}O$ s. bei Jasminblütenöl, Syst. No. 4728.

6. ***Santalon*** $C_{11}H_{16}O$ s. bei ostindischem Sandelholzöl, Syst. No. 4728.

8. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O$.

1. ***1.1-Dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexen-(3)-on-(5)(?)*** $C_{12}H_{18}O = H_2C<\begin{smallmatrix}CO——CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH:C(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester, 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Phoron in Alkohol; man kocht das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, SCHWARTZ, *B.* **39**, 3444). — Kp_{12}: 133° (K., BLACH, *B.* **39**, 3453); Kp_{12}: 132—134°; Kp_{759}: 246° (K., SCH.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., SCH.). D_4^{15}: 0,9412 (K., B.); D_4^{19}: 0,9365 (K., SCH.). n_D^{15}: 1,5231 (K., B.); n_D^{19}: 1,5161 (K., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.1-Dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 94) (K., SCH.). Addiert 4 At.-Gew. Brom unter Bildung eines unbeständigen Tetrabromids (K., SCH.). Liefert bei der hydrolytischen Spaltung mit konz. Ameisensäure Aceton und Isophoron (K., B.). — Semicarbazon. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168—169° (K., SCH., *B.* **39**, 3447; K., B., *B.* **39**, 3453).

Oxim $C_{12}H_{19}ON = (CH_3)_2[(CH_3)_2C:CH]C_6H_5:N\cdot OH$. Nadeln (aus Äther). F: 98° (K., B., *B.* **39**, 3453). Kp_{10}: 165—167°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; schwerer löslich in Ligroin (K., Sch., *B.* **39**, 3447). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol 5-Amino-1.1-dimethyl-3-[3²-metho-propen-(3¹)-yl]-cyclohexen-(3) (?) (Syst. No. 1596) (K., Sch.).

2. ***Trimethyl-isopropyliden-cyclohexenon von ungewisser Konstitution, α-Isoxyliton*** $C_{12}H_{18}O = CH_3\cdot C{<}^{CH_2\cdot C(CH_3)_2}_{CH\text{———}CO}{>}C:C(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot C{<}^{CH\cdot C(CH_3)_2}_{CH_2\text{——}CO}{>}C:C(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot C{<}^{CH\text{———}C(CH_3)_2}_{C[:C(CH_3)_2]\cdot CO}{>}CH_2$. Zur Konstitution vgl. Knoevenagel, Schwartz, *B.* **39**, 3442 Anm. 3. — *B.* Bei der Kondensation des Acetons mit Natriumäthylat; aus den Fraktionen vom Kp_{15-16}: 120—130° durch Destillieren oder durch Reinigung als Semicarbazon gewonnen (Kerp, Müller, *A.* **299**, 203, 227). — Ziemlich schwerflüssiges, gelbliches Öl. Kp_{11}: 117—119° (Knoevenagel, Blach, *B.* **39**, 3455). Kp_{14}: 120—122° (Ke., M.). D_4^{16}: 0,9396 (Kn., B.). n_D^{16}: 1,5249 (Kn., B.). — Wird durch $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure, asymm. Dimethylbernsteinsäure und einer Säure vom Kp_{14}: 200—225° oxydiert (Ke., M.). Vereinigt sich mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung (Ke., M.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 158—159° (Kn., B.).

Oxim $C_{12}H_{19}ON = (CH_3)_3[(CH_3)_2C:]C_6H_3:N\cdot OH$. Helles Öl. Kp_{14}: 162—164° (Kerp, Müller, *A.* **299**, 229).

3. ***β-Isoxyliton*** $C_{12}H_{18}O$ s. Bd. I, S. 647.

4. ***Xyliton*** $C_{12}H_{18}O$ s. Bd. I, S. 647.

5. ***1-Cyclohexyliden-cyclohexanon-(2)*** $C_{12}H_{18}O = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C:C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Bei der Selbstkondensation von Cyclohexanon in Gegenwart von Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 2965). Durch Erhitzen von Cyclohexanon mit Schwefelsäure und Methylalkohol (Mannich, *B.* **40**, 157). Neben anderen Verbindungen bei 24-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon mit der doppelten Menge Ätzkali im Autoklaven auf 180—190° (Wallach, Behnke, *A.* **369**, 99). Aus 1-Chlor-1-cyclohexyl-cyclohexanon-(2) (S. 141) durch HCl-Abspaltung (W., *B.* **40**, 70). Durch Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf das Acetat des Cyclohexen-(1)-ols-(1) (Bd. VI, S. 48) (M., Hâncu, *B.* **41**, 568). — Gelbliches Öl von schwachem Geruch. Kp_{10}: 136—138° (M., H.); Kp_{15}: 143—144° (M.).

Oxim $C_{12}H_{19}ON = C_{12}H_{18}:N\cdot OH$. F: 146—148° (W., *B.* **29**, 2966); beginnt bei 144° zu schmelzen, ist bei 156° flüssig; durch längeres Erhitzen sinkt der Schmelzpunkt (M.; M., H.).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}ON_3 = C_{12}H_{18}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 175—177° (M., *B.* **40**, 157).

6. ***1-Methyl-2-[3-methyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(3)*** $C_{12}H_{18}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix}{>}C:C{<}\begin{matrix} CO\text{———}CH_2 \\ CH(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ oder ***1-Methyl-3-[3-methyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4)*** $C_{12}H_{18}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix}{>}C:C{<}\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (S. 11) und Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 2965). — Öl. Kp_{13}: 127°.

Oxim $C_{12}H_{19}ON = C_{12}H_{18}:N\cdot OH$. Krystalle. F: 94° (Wallach, *B.* **29**, 2965).

7. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Äthyliden-campher, α-Äthyliden-campher*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des 3-Brom-3-äthyl-camphers (S. 142) mit alkoh. Kali (Minguin, *C. r.* **138**, 578). — Kp_{10}: 110—115°. $[\alpha]_D$: +113° (in Alkohol). — Wird in Acetonlösung in der Kälte rasch zu Camphersäure und Essigsäure oxydiert. Fixiert in Eisessiglösung HBr.

$$\begin{matrix} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH——C:CH\cdot CH_3 \end{matrix}$$

8. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-2-propylal-bicyclo-[0.1.3]-hexan, tricyclisches Eksantalal*** $C_{12}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung vgl. Semmler, *B.* **43**, 1723, 1898. — *B.* Durch Oxydation von Rohsantalol $C_{15}H_{24}O$ (Bd. VI, S. 556) mit Ozon, Zersetzung der Ozonide mit Wasserdampf und Reinigung über die Disulfitverbindung (Semmler, Bode, *B.* **40**, 1136; S., *B.* **41**, 1489; **43**, 1723). Aus tricyclischem

$$\begin{matrix} H_2C—CH—C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO \\ CH_2 \\ HC——C\cdot CH_3 \\ CH \end{matrix}$$

Eksantalol $C_{12}H_{20}O$ (Bd. VI, S. 103) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (S., B., *B.* **40**, 1134). Durch Behandeln von α-Santalen (Bd. V, S. 462) in Benzol und wenig Wasser mit Ozon (S., *B.* **40**, 3322). — Kp_{10}: 109—110°; D^{20}: 0,9845; n_D: 1,48519; α_D: + 13° 30′ (l = 100 mm) (S., *B.* **43**, 1724). — Gibt mit Natrium und Alkohol tricyclisches Eksantalol (S., *B.* **41**, 1490). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat der Enolform $C_{14}H_{20}O_2$ (Bd. VI, S. 553) (S., *B.* **42**, 587), das durch $KMnO_4$ in feuchtem Aceton zu Noreksantalsäure (s. nebenstehende Formel) abgebaut wird (S., *B.* **43**, 1724), und wenig Eksantalal-diacetat (S., *B.* **42**, 587).

$$\begin{array}{l} H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \quad | \quad\; CH_2 \quad | \\ HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ \quad\;\; \diagdown CH \diagup \end{array}$$

Oxim $C_{12}H_{19}ON = C_{12}H_{18}{:}N\cdot OH$. Kp_9: 149—151°; D^{15}: 1,024; n_D^{15}: 1,5097; α_D: + 6° 30′ (l = 100 mm) (SEMMLER, *B.* **41**, 1491; vgl. S., BODE, *B.* **40**, 1137). — Liefert mit Acetanhydrid tricyclisches Eksantalsäurenitril $C_{12}H_{17}N$ (Syst. No. 895).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}ON_3 = C_{12}H_{18}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: ca. 156° (S., B.).

9. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-x.x-diallyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{13}H_{20}O = (CH_3)(CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2C_6H_7O$. *B.* Neben 1-Methyl-4-[propen-(4²)-yl]-cyclohexanon-(3) bei Einw. von Allyljodid auf die Natriumverbindung des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (HALLER, *C. r.* **140**, 128). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 130—132°. D_4^{15}: 0,9365. $[\alpha]_D$: + 62° 2′.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = (CH_3)(CH_2{:}CH\cdot CH_2)_2{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 141—143° (H.).

2. ***Pulegenaceton*** $C_{13}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}{\begin{array}{l}CH_2\cdot C(:CH\cdot CO\cdot CH_3)\\CH_2\text{————————}CH_2\end{array}}{>}C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Pulegon mit Acetessigester durch $ZnCl_2$ in Eisessig (BARBIER, *C. r.* **127**, 870). — Farblose Prismen. F: 72—73°. Kp_8: 148—153°.

Oxim $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}{:}N\cdot OH$. Prismen. F: 134—135°.

3. ***Jonon*** $C_{13}H_{20}O$ (vgl. auch No. 4 und 5).

Das gewöhnliche Jonon des Handels besteht aus einem Gemisch wechselnder Mengen von α-Jonon (I.) und β-Jonon (II.).

$$\begin{array}{ll} H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3 & \qquad H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C-CH\text{===}C\cdot CH_3 & \qquad H_2C-CH_2\text{——}C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad I. & \qquad\qquad\qquad II. \end{array}$$

Bildung. Durch Einw. verd. Säuren (vgl. HAARMANN & REIMER, D. R. P. 129027; *C.* **1902** I, 1137) auf Pseudojonon (Bd. I, S. 757), z. B. bei mehrstündigem Kochen von 20 Tln. Pseudojonon mit 100 Tln. Wasser, 2,5 Tln. H_2SO_4 und 100 Tln. Glycerin (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2693; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 73089; *Frdl.* **3**, 889; H. & R., Amerikanisches Patent 556943) oder beim Kochen von Pseudojonon mit $NaHSO_3$-Lösung (DOEBNER, *B.* **31**, 1893; TIEMANN, *B.* **31**, 2323; H. & R., D. R. P. 138939; *C.* **1903** I, 547; vgl. FRITZSCHE & Co., Englisches Patent 26350). Entsteht auch durch Einw. verd. Salpetersäure oder Chromsäure auf Pseudojonon (H. & R., D. R. P. 132222; *C.* **1902** II, 169). Durch Erhitzen von Pseudojonon mit Wasser oder Alkohol mit oder ohne Zusatz von Salzen auf 170—190° (ALEXANDER, D. R. P. 157647; *C.* **1905** I, 310). Das Mengenverhältnis zwischen α- und β-Jonon hängt von den Bedingungen, unter denen die Umwandlung des Pseudojonons vorgenommen wurde, ab, nicht aber davon, ob zur Bereitung des Pseudojonons von gewöhnlichem Citral, Citral a oder Citral b ausgegangen wurde (vgl. TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 883); so entsteht mit konz. Schwefelsäure in der Kälte vorwiegend β-Jonon (DE LAIRE, Amerikanisches Patent 600429; T., *B.* **31**, 870; H. & R., D. R. P. 138100; *C.* **1903** I, 304; vgl. BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1003), dagegen mit konz. Phosphorsäure (H. & R., D. R. P. 129027; *C.* **1902** I, 1137; CHUIT, NAEF & Co., Amerikanisches Patent 702126; CHUIT, NAEF & Co., Englisches Patent 18333) oder Ameisensäure (H. & R., D. R. P. 133563; *C.* **1902** II, 490) hauptsächlich α-Jonon. Jonon (vorwiegend α-Jonon) entsteht ferner neben anderen Produkten, wenn man Pseudojonon in Dimethylsulfat einträgt und nach längerem Stehen mit Dampf destilliert (H. & R., D. R. P. 183855; *C.* **1907** I, 1608). Jonon entsteht aus Cyclocitral (Gemisch von α- und β-Cyclocitral, vgl. S. 87) und Aceton durch alkalische Agenzien, z. B. Natriumäthylat (STREBEL, D. R. P. 108335; *C.* **1900** I, 1177; H. & R., D. R. P. 116637; *C.* **1901** I, 148; vgl. H. & R., D. R. P. 139958; *C.* **1903** I, 857). Durch Erwärmen von Acetyljonon (Syst. No. 671a) mit verd. Alkalien (H. & R., D. R. P. 126960, 133145; *C.* **1902** I, 77; II, 490) oder verd. Säuren (H. & R., D. R. P. 133145; *C.* **1902** II, 490) entsteht vorwiegend β-Jonon.

Zur Reingewinnung löst man das Jonon in siedender Natriumdisulfitlösung, äthert aus und destilliert die wäßr. Lösung nach Zusatz von Alkali mit Dampf (TIEMANN, *B.* **31**, 851; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 486). Etwa vorhandenes Pseudojonon wird vor der Behandlung mit Disulfit durch kurzes Kochen mit alkoh. Kalilauge zerstört; das unverändert gebliebene Jonon destilliert man im starken Dampfstrom (T., *B.* **31**, 851, 1737). Reinigung von Jonon durch Darstellung des Oxims, Phenylhydrazons oder Semicarbazons: T., *B.* **31**, 849, 1737.

Trennung von α- und β-Jonon. β-Jonon läßt sich (nach Entfernung des Pseudojonons) durch fraktionierte Krystallisation der Jononsemicarbazone aus Alkohol, in dem β-Jononsemicarbazon weniger löslich ist, isolieren (vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 1737); aus den Mutterlaugen regeneriert man annähernd reines α-Jonon und führt es in das Oxim über, das bei starker Abkühlung reines α-Jonon-oxim abscheidet (T., *B.* **31**, 874). Leitet man durch die beim Kochen von gewöhnlichem Jonon mit Natriumdisulfitlösung erhaltene (durch Äther von Verunreinigungen befreite) Lösung einen kräftigen Dampfstrom, so geht nur β-Jonon über; aus dem Rückstand gewinnt man durch Zusatz von überschüssigem Alkali und Destillation mit Dampf α-Jonon; statt einer Lösung von Natriumdisulfit kann man auch eine Lösung von Natriumsulfit verwenden, wenn man das entstehende Alkali durch Zusatz von Eisessig oder Ammoniumsulfat unschädlich macht (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 106512; *C.* **1900** I, 576; SCHMIDT, *Z. Ang.* **13**, 191). Man löst 10 Tle. (an α-Jonon reiches) Jonon in 30 Tln. Natriumdisulfitlösung von 40° Bé, 10 Tln. Wasser, 2,5 Tln. 30%iger Natronlauge und 3 Tln. Ammoniumchlorid unter stetem Umrühren bei 100°, versetzt warm mit so viel Natriumchlorid, daß eine in der Kälte gesättigte Lösung entsteht und kühlt mit Kältemischung ab, wobei das ganze α-Jonon als krystallisierte Disulfitverbindung abgeschieden wird, während β-Jonon in Lösung bleibt (CHUIT, NAEF & Co., Amerikanisches Patent 702126; Englisches Patent 18333; Deutsche Patent-Anm. C. 10015; *Frdl.* **6**, 1254; WINTHER, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiet der organ. Chemie, Bd. I [Gießen 1908], S. 674; CHUIT, *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 424, 510; *C.* **1904** I, 280; LEWINSOHN in ULLMANNS, Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. IX [Berlin und Wien 1921], S. 611; vgl. DE LAIRE & Co., *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 471; *C.* **1904** I, 282). Aus den Disulfitverbindungen gewinnt man durch Soda und Dampfdestillation die reinen Jonone (LEWINSOHN).

Eigenschaften. Farbloses Öl. Die physikalischen Eigenschaften sind je nach der Zusammensetzung geringen Schwankungen unterworfen. Kp_{12}: 126—128° (TIEMANN, *B.* **26**, 2693); Kp_{4-5}: 104—109° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 485). D_{15}^{15}: 0,9350 bis 0,9403 (SCH. & Co.); D^{20}: 0,9351 (T.); D_{20}^{20}: 0,9335 (SCH. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (T.); löslich in 2,5—3 Vol. 70%igem Alkohol (SCH. & Co.); Jonon ist in flüssiger Luft deutlich löslich (ERDMANN, *J. pr.* [2] **61**, 225). n_D: 1,507 (T.); n_D^{20}: 1,50335 bis 1,50510 (SCH. & Co.). — Jonon liefert mit Methylmagnesiumjodid Cyclocitryliden-tert.-butylalkohol (Bd. VI, S. 103) (VERLEY, D. R. P. 160834; *C.* **1905** II, 179). — Jonon riecht in reinem Zustande ausgesprochen nach Cedernholz (SCH. & Co.); erst in stark verd. alkoh. Lösung tritt der Geruch nach Veilchen auf, der gleichzeitig etwas an den der Weinblüte erinnert (TIEMANN, *B.* **26**, 2693; SCH. & Co.). Jonon betäubt die Geruchsnerven (SCH. & Co.).

Verwendung. Jonon wird als künstlicher Veilchenriechstoff in großem Maßstabe dargestellt und kommt in mehr oder weniger reiner Form unter verschiedenen Namen (Veilchenöl, Iraldein, Miovol, Neoviolon, Novoviol, Viodoron usw.) in den Handel (vgl. HESSE in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin und Wien 1921], S. 609).

Untersuchung von „Veilchenpräparaten" auf α- und β-Jonon: TIEMANN, *B.* **31**, 1736; SCHMIDT, *Z. Ang.* **13**, 189; vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **1**, 487.

4. ***1.1.3-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2), [β-Cyclocitryliden]-aceton, β-Jonon*** $C_{13}H_{20}O$ = $\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C-CH_2\text{———}C\cdot CH_3 \end{array}$ (vgl. auch No. 3). *B.* Findet sich stets im gewöhnlichen Jonon; Abscheidung daraus s. o. Entsteht durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf α-Jonon (TIEMANN, *B.* **31**, 879; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138100; *C.* **1903** I, 304). Aus β-Cyclocitral (S. 87), Aceton und Natriumäthylat (T., *B.* **33**, 3722; H. & R., D. R. P. 116637; *C.* **1901** I, 148). Aus β-Jononcarbonsäure (Syst. No. 1286) (Ausgangsmaterial Citrylidenacetessigsäure, Bd. III, S. 742) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (H. & R., D. R. P. 124228, 126959; *C.* **1901** II, 1102; **1902** I, 77). Aus Acetyljonon (Syst. No. 671a) durch Erwärmen mit verd. Alkalien oder verd. Säuren (H. & R., D. R. P. 133145; *C.* **1902** II, 490). — Darst. aus gewöhnlichem Jonon s. o. — Farbloses Öl. Kp_{18}: 140°; $Kp_{14.5}$: 134,5—135,5°; Kp_{10}: 127—128,5° (TIEMANN, *B.* **31**, 879); Kp_{16}: 140,4°; Kp_{12}: 134,6° (CHUIT, *C.* **1904** I, 281). D^{15}: 0,9488; D^{20}: 0,9442 (CH.); D^{23}: 0,946 (T., *B.* **31**, 879). n_D: 1,521 (T., *B.* **31**, 879); $n_D^{16,5}$: 1,52070; $n_D^{17,5}$: 1,52008 (CH., *Rev. gén. de Chimie pure et appl.* **6**, 432). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1842,1 Cal. (ROTH, MURAWSKI in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 921).

Durch Oxydation des β-Jonons mit $KMnO_4$ bei 0° entstehen Oxyjonolacton $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2507), Geronsäure (Bd. III, S. 713), α.α-Dimethyl-adipinsäure, α.α-Dimethyl-glutarsäure und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (TIEMANN, *B.* **31**, 857, 872; **33**, 3726; vgl. auch SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 687). Beim Kochen von β-Jonon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Jonen $C_{13}H_{18}$ (Bd. V, S. 506) (T., *B.* **31**, 873). β-Jonon liefert beim Kochen mit alkoh. Kali neben viel Harz etwas α-Jonon (T., *B.* **31**, 879). Beim Kochen von β-Jonon mit Natriumdisulfitlösung entsteht labiles dihydro-β-jononsulfonsaures Natrium (Syst. No. 1572) (CHUIT, *C.* **1904** I, 281; vgl. auch HAARMANN & REIMER, D. R. P. 106512; *C.* **1900** I, 576). β-Jonon löst sich in einer mit $NaHCO_3$ versetzten siedenden Natriumsulfitlösung teilweise (CH.). — β-Jonon riecht, frisch aus dem Semicarbazon abgeschieden, streng und eigenartig; nach sehr kurzer Zeit macht sich Cedernholzgeruch bemerkbar, der bei ausreichendem Verdünnen durch Veilchengeruch ersetzt wird (T., *B.* **31**, 871). Der Geruch von β-Jonon ist strenger als der des α-Jonons; er hat mehr den Charakter des Veilchenblättergeruches (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 486).

Nachweis. Befreit man das ölige Semicarbazon des gewöhnlichen Jonons durch Dampfdestillation von flüchtigen Beimengungen und löst es dann in einem Gemisch aus 1 Tl. absol. Äther und 2—3 Tln. niedrig siedendem Ligroin, so scheidet sich bei anhaltendem starken Abkühlen das bei 148—149° schmelzende Semicarbazon des β-Jonons aus (TIEMANN, *B.* **31**, 874), das für β-Jonon äußerst charakteristisch ist (T., *B.* **31**, 1736). Zur Überführung in das Semicarbazon und das p-Brom-phenylhydrazon vgl. ferner SCHMIDT, *Z. Ang.* **13**, 191.

Oxim des β-Jonons $C_{13}H_{21}ON = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Öl (TIEMANN, *B.* **31**, 872).

[β-Jonon]-oxim-essigsäure $C_{15}H_{23}O_3N = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim des β-Jonons, Chloressigsäure und Kali (T., *B.* **31**, 872). — Blättchen (aus Ligroin). F: 103°.

Ketazin aus β-Jonon $C_{26}H_{40}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N-]_2$. *B.* Aus β-Jonon und Hydrazin in essigsaurer Lösung (T., *B.* **31**, 872). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—105°.

Semicarbazon des β-Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus rohem β-Jonon, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung; es wird von dem leichter löslichen Semicarbazon des α-Jonons durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt (T., *B.* **31**, 871). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird durch alkoh. Schwefelsäure schon in der Kälte in die Komponenten gespalten. Färbt sich leicht an der Luft.

Thiosemicarbazon des β-Jonons $C_{14}H_{23}N_3S = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von β-Jonon in 70%igem Alkohol mit Thiosemicarbazid (CHUIT, *C.* **1904** I, 281). — F: 158°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. — Wird durch Phthalsäure sehr schnell gespalten.

5. ***1.1.3-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(3), [α-Cyclocitryliden]-aceton, α-Jonon*** $C_{13}H_{20}O = \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C-CH=\!=\!=C\cdot CH_3 \end{array}$ (vgl. auch No. 3). *B.* Findet sich stets im gewöhnlichen Jonon; Abscheidung daraus s. S. 167. Entsteht in geringer Menge beim Kochen von β-Jonon mit alkoh. Kalilauge (TIEMANN, *B.* **31**, 879). Entsteht ferner aus α-Cyclocitral (S. 87—88), Aceton und Natriumäthylat (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 139959; *C.* **1903** I, 858). — Darst. aus gewöhnlichem Jonon s. S. 167. — Farbloses Öl. Kp_{11}: 123—124°; Kp_{17}: 134—136° (T.); Kp_{12}: 127,6°; Kp_{13}: 131,1°; Kp_{16}: 134,3°; Kp_{17}: 136,1° (CHUIT, *C.* **1904** I, 281). D^{15}: 0,9338; D^{20}: 0,9301 (CH.); D^{20}: 0,932 (T.). Etwas löslich in Wasser (CH.). n_D: 1,4980 (T.); $n_D^{16,5}$: 1,50048; $n_D^{17,2}$: 1,50001 (CH.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1837,6 Cal. (ROTH, MURAWSKI in: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 921).

Geht durch konz. Schwefelsäure in β-Jonon über (TIEMANN, *B.* **31**, 879; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138100; *C.* **1903** I, 304). Bei der Oxydation des α-Jonons mit Permanganat bei 0° entstehen α.α-Dimethyl-glutarsäure, α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (T., *B.* **31**, 878) und Isogeronsäure (Bd. III, S. 716), aber keine Geronsäure (T., *B.* **33**, 3709, 3726). Beim Kochen von α-Jonon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Jonen $C_{13}H_{18}$ (Bd. V, S. 506) (T., *B.* **31**, 878). α-Jonon löst sich in siedender Natriumdisulfitlösung unter Bildung von labilem dihydro-α-jononsulfonsaurem Natrium (Syst. No. 1572) (CHUIT, *C.* **1904** I, 280; vgl. auch H. & R., D. R. P. 106512; *C.* **1900** I, 576). In (mit $NaHCO_3$ versetzter) siedender Natriumsulfitlösung ist α-Jonon unlöslich (CH.). — Frisch aus dem Oxim abgeschiedenes α-Jonon nimmt den Cedernholzgeruch etwas langsamer als β-Jonon an; in verd. Zustande riecht α-Jonon etwas voller und süßer nach Veilchen als β-Jonon (T., *B.* **31**, 876).

Nachweis durch Überführen in das bei 142—143° schmelzende p-Brom-phenylhydrazon: TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 1755; T., *B.* **31**, 852, 877; SCHMIDT, *Z. Ang.* **13**, 191. Stellt

man die Reaktion mit gewöhnlichem Jonon an, so scheidet sich das p-Brom-phenylhydrazon des α-Jonons zuerst aus (T.).

Oxim des α-Jonons $C_{13}H_{21}ON = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystallisiert aus Ligroin in einer starken Kältemischung. F: 89—90° (TIEMANN, *B.* **31**, 875). — Liefert mit verd. Schwefelsäure reines α-Jonon (T.).

[α-Jonon]-oxim-essigsäure $C_{15}H_{23}O_3N = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim des α-Jonons (s. o.) durch Chloressigsäure und KOH in Alkohol (T., *B.* **31**, 877). — F: 98—99°.

Ketazin aus α-Jonon $C_{26}H_{40}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N-]_2$. F: 99° (T., *B.* **31**, 877).

Semicarbazon des α-Jonons $C_{14}H_{23}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Scheint in mehreren Modifikationen zu existieren. Schmilzt (aus Ligroin oder Benzol + Ligroin krystallisiert) bei 107—108°. Der Schmelzpunkt steigt beim Krystallisieren aus 60%igem Alkohol auf 137° bis 138° (TIEMANN, *B.* **31**, 876, 1736). — Bei der Spaltung erhält man stets dasselbe α-Jonon (T.).

Thiosemicarbazon des α-Jonons $C_{14}H_{23}N_3S = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von α-Jonon in Eisessig mit Thiosemicarbazid (CHUIT, *C.* **1904** I, 281). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Benzol. — Regeneriert bei der Zersetzung mit Phthalsäure α-Jonon.

6. ***1.1.3-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(4), Pseudocyclocitrylidenaceton, α-Iron*** $C_{13}H_{20}O = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC:CH\text{———}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Bezeichnung α-Iron vgl. MERLING, WELDE, *A.* **366**, 126. — *B.* Aus Pseudocyclocitral (S. 88) und Aceton durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Natriumäthylat (Höchster Farbw., D. R. P. 164505; *C.* **1905** II, 1749). — Kp_{12}: 126—128°. Riecht nach Cedernholz, verdünnt nach Veilchen und Teerosen.

7. ***1.1.3-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(5), natürliches Iron, β-Iron*** $C_{13}H_{20}O = \begin{matrix} HC-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \\ HC-CH_2\text{———}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. Bezeichnung β-Iron: MERLING, WELDE, *A.* **366**, 126. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 811. — *V.* Im Veilchenwurzelöl (von Iris germanica L., Iris pallida Lam. und Iris florentina L.), dessen riechender Bestandteil es ist (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2679). — *B.* Über eine Synthese durch Überführung der Säure $\begin{matrix} HC-C(CH_3)_2-CH\cdot CO_2H \\ HC-CH_2\text{———}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ in den entsprechenden Aldehyd und Kondensation desselben mit Aceton vgl. M., *B.* **41**, 2066; M., W., *A.* **366**, 129; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 488. — *Darst.* Man extrahiert Veilchenwurzel mit Äther und destilliert die neutralen Bestandteile des äther. Extrakts fraktioniert im Dampfstrom. Die zuerst übergehenden Anteile löst man in Alkohol, versetzt die Lösung mit einem geringen Überschuß von alkoh. Kali und gießt in Wasser. Die wäßr. Lösung extrahiert man sofort mit Äther und destilliert das in den Äther übergegangene Öl, fraktioniert im Dampfstrom; hierbei geht zuerst Iron über, das man durch Kochen mit Ag_2O und Wasser von geringen Mengen aliphatischer Aldehyde befreit und durch mehrtägiges Stehenlassen mit Phenylhydrazin in das Phenylhydrazon verwandelt. Man destilliert mit Dampf und zersetzt das zurückbleibende Phenylhydrazon durch verd. Schwefelsäure (T., KR.; HAARMANN & REIMER, D. R. P. 72840; *Frdl.* **3**, 888). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 144° (T., KR.); Kp_2: 111—112° (SCH. & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 488). D_{15}^{15}: 0,9391 (SCH. & Co.); D^{20}: 0,939 (T., KR.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol (T., KR.). n_D: 1,50113 (T., KR.); n_D^{20}: 1,50173 (SCH. & Co.). α_D: +33° 31′ (l = 100 mm) (SCH. & Co.); α_D: ca. +40° (l = 100 mm) (T., KR.). — Beim Schütteln von Iron mit warmer Natriumhypochloritlösung erhält man Chloroform und eine sirupöse Säure (T., KR.). Beim Kochen von Iron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Iren $C_{13}H_{18}$ (Bd. V, S. 506) (T., KR.). — Iron riecht konzentriert eigenartig, an Veilchenwurzeln erinnernd, jedoch nicht scharf; erst in starker Verdünnung tritt der Geruch nach Veilchen hervor (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 488; vgl. T., KR.).

Zum *Nachweis* eignet sich das bei 174—175° schmelzende p-Brom-phenylhydrazon (SCH. & Co.; vgl. T., KR.).

Oxim $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}:N\cdot OH$. Blättchen (aus Ligroin). F: 121,5°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2680).

Semicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Wahrscheinlich nicht einheitlich. — Amorph. F: 70—80° (SCHIMMEL & Co., *Gildem.-Hoffm.* **1**, 488). Viel leichter löslich in ligroinhaltigem Benzol als Jononsemicarbazon (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **28**, 1755).

Thiosemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3S = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 181° (CHUIT, *C.* **1904** I, 281).

8. ***1.1.5-Trimethyl-2-[buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2 oder 3)*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot HC-CH_2-CH$ oder $H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot HC-CH=CH$. *B.* Aus 1.1.5-Trimethyl-2-methylal-cyclohexen-(2 oder 3) (S. 88) und Aceton (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 123). — Kp_{10}: 132—134°. Riecht nach Veilchen.

9. ***1.1.3-Trimethyl-4-[buten-(4¹)-ylon-(4³)]-cyclohexen-(4 oder 5), Cyclogeraniolidenaceton*** $C_{13}H_{20}O$ = $(CH_3)_2C-CH_2-CH$ / $H_2C-CH(CH_3)-C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C-CH=CH$ / $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-4-methylal-cyclohexen-(4 oder 5) (Cyclogeraniolenaldehyd des D. R. P. 141973) (S. 88) und Aceton (Höchster Farbw., D. R. P. 158075; *C.* **1905** I, 782). — Farbloses, dickliches Öl. Kp_{14}: 130—135° (H. F.); Kp_7: 130° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 123). Riecht schwach nach Veilchen (M., W.), nach Veilchen und Rosen (H. F.).

10. ***1.1.3-Trimethyl-5-[buten-(5¹)-ylon-(5³)]-cyclohexen-(4 oder 5)*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C-C(CH_3)_2-CH_2$ / $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C=CH-CH\cdot CH_3$ oder $HC-C(CH_3)_2-CH_2$ / $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C-CH_2-CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.1.5-Trimethyl-3-methylal-cyclohexen-(2 oder 3) (S. 88) und Aceton (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 123). — Fast geruchlos. Kp_6: 127—128°.

11. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2²-metho-propen-(2¹)-ylal-(2³)]-cyclohexen-(2), α-Cyclocitryliden-propionaldehyd*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ / $H_2C-CH_2-C\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt α-Citryliden-propionaldehyd (Bd. I, S. 757) mit kalter 60%iger Schwefelsäure, erwärmt die Lösung einige Minuten auf 50—60° und gießt auf Eis (BARBIER, *C. r.* **144**, 1443). — Gelbliche Flüssigkeit von intensivem, den des Jonons an Feinheit weit übertreffendem Veilchengeruch. Ist ein Gemisch von zwei Isomeren, die im Vakuum bei 123—125° und bei 132—133° sieden. — Oxydiert sich sehr rasch an der Luft. Mit Semicarbazid wurden zwei verschiedene Semicarbazone, ein öliges und ein bei 174—175° schmelzendes isoliert.

12. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-[propen-(2²)-yl]-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Allylthujon*** $C_{13}H_{20}O$ = $H_2C-C[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ / $HC-CH(CH_3)-CO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Thujons (gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf die äther. Lösung des Thujons, S. 93—94) und Allyljodid (HALLER, *C. r.* **140**, 1628). — Flüssig. Kp_{15}: 108—110°. D_4^{15}: 0,9254. Linksdrehend.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. Schmilzt bei 130—131°, nach dem Wiedererstarren bei 150—151° (HALLER, *C. r.* **140**, 1628).

13. ***2.2-Dimethyl-3-[buten-(3¹)-ylon-(3³)]-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphenilidenaceton*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Camphenilanaldehyd (S. 137) und Aceton (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 138211; *C.* **1903** I, 269). — Kp_{22}: 147—150°. D^{15}: 0,971. — Das **Semicarbazon** schmilzt bei 178—179°.

$H_2C-CH-C(CH_3)_2$ / CH_2 / $H_2C-CH-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$

14. ***1.1.7-Trimethyl-3-propyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Propyliden-campher, α-Propyliden-campher*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Bromierung von α-Propyl-campher (S. 143) und Behandeln des Bromderivates mit alkoh. Kalilauge (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1312). — Flüssig. $[\alpha]_D$: +87,6°. Nicht völlig rein erhalten.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C-CH-C:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$

Nitrosat $[C_{13}H_{20}O_5N_2]_x$, vielleicht $C_8H_{14}<^{CO}_{C(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5}$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Propylidencampher (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1313). — F: 160° (Zers.).

15. ***1.7.7-Trimethyl-3-[propen-(3²)-yl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Allyl-campher, α-Allyl-campher*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Allylcamphocarbonsäuremethylester mit 30%iger Schwefelsäure auf 200° (HALLER, *C. r.* **136**, 791). — Kp_{20}: 130°.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH——CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \end{array}$$

Oxim $C_{13}H_{21}ON = C_{13}H_{20}:N\cdot OH$. Kp_{20}: 165—170° (H., *C. r.* **136**, 792).

Semicarbazon $C_{14}H_{23}ON_3 = C_{13}H_{20}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 180° (H., *C. r.* **136**, 792).

16. ***1.7.7-Trimethyl-3-isopropyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Isopropyliden-campher, α-Isopropyliden-campher*** $C_{13}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[α-Oxy-isopropyl]-campher durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure oder Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 100° (MALMGREN, *B.* **36**, 2630). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{758}: 200—204°.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH——C:C(CH_3)_2 \end{array}$$

17. ***Isoiron*** $C_{13}H_{20}O$. *V.* Im Costuswurzelöl (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 120559; *C.* **1901** I, 1219). — *Darst.* Aus Costuswurzelöl durch Behandlung mit p-Hydrazinobenzolsulfonsäure und Zerlegen des Kondensationsproduktes mit verd. Säuren (H. & R.). — Kp_{20}: 140—150°. D^{20}: 0,93. — Beim Kochen mit verd. Jodwasserstoffsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff, der mit $KMnO_4$ Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (Syst. No. 1008) liefert.

18. ***Tuberon*** $C_{13}H_{20}O$. *V.* Als riechendes Prinzip in der Tuberosenblüte (VERLEY, *Bl.* [3] **21**, 306). — Kp_{15}: 167°. D^8: 0,9707. n_D^{11}: 1,516. — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. CrO_3-Lösung Formaldehyd. Addiert 1 Mol.-Gew. Brom. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht acetyliert. Spaltet beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Wasser ab.

Tuberon konnte von SCHIMMEL & Co. (Ber. April **1903**, 75) nicht erhalten werden.

10. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O$.

1. ***β-Methyljonon*** $C_{14}H_{22}O$. Gemisch von ***1.1.3-Trimethyl-2-[penten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2)*** (I.) und ***1.1.3-Trimethyl-2-[2²-metho-buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2)*** (II.). *B.* Aus Methylpseudojonon (Bd. I, S. 758) und konz. Schwefelsäure (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127424; *C.* **1902** I, 235; vgl. H. & R., D. R. P. 75120; *Frdl.* **3**, 890). Aus β-Cyclocitral und Methyläthylketon (H. & R., D. R. P. 133758;

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ H_2C-CH_2——C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad I. \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C-CH_2——C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad II. \end{array}$$

C. **1902** II, 613). — Läßt sich durch schwach saure $NaHSO_3$-Lösung in die beiden Bestandteile „β-Methyljonon a" [Kp_{15}: 145—151° (unkorr.); D^{20}: 0,935; n_D^{20}: 1,5097; F des Semicarbazons: 138—139°] und „β-Methyljonon b" [Kp_{15}: 135—145° (unkorr.); D^{20}: 0,936; n_D^{20}: 1,5073; F des Semicarbazons: 175—176°] zerlegen (H. & R., D. R. P. 150827; *C.* **1904** I, 1379).

2. ***α-Methyljonon*** $C_{14}H_{22}O$. Gemisch von ***1.1.3-Trimethyl-2-[penten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(3)*** (III.) und ***1.1.3-Trimethyl-2-[2²-metho-buten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(3)*** (IV.). *B.* Aus Methylpseudojonon (Bd. I, S. 758) und Phosphorsäure (D: 1,75) (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127424; *C.* **1902** I, 235; vgl. H. & R., D. R. P. 75120; *Frdl.* **3**, 890). Aus α-Cyclocitral und Methyläthylketon (H. & R., D. R. P. 133758;

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ H_2C-CH==C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad III. \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 \\ H_2C-CH==C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad IV. \end{array}$$

C. **1902** II, 613). — Läßt sich durch schwach saure $NaHSO_3$-Lösung in die beiden Bestandteile „α-Methyljonon a" [Kp_{15}: 137—142° (unkorr.); D^{20}: 0,927; n_D^{20}: 1,5009; F des Semicarbazons: 144°] und „α-Methyljonon b" [Kp_{15}: 135—140° (unkorr.); D^{20}: 0,931; n_D^{20}: 1,5003; F des Semicarbazons: 202°] zerlegen (H. & R., D. R. P. 150827; *C.* **1904** I, 1379).

3. ***1-Methyl-2-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{22}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2——CH_2\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CO——CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$ oder ***1-Methyl-4-[3-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{22}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2——CH_2\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.
B. Beim Behandeln der Ketone $C_{14}H_{23}OCl$ (bezw. $C_{14}H_{23}OBr$) [erhalten aus rechtsdrehendem

1-Methyl-cyclohexanon-(3) und HCl (bezw. HBr)] (S. 143) mit Anilin (WALLACH, *B.* **29**, 1595). Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Einw. von Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 2966) oder von Säuren (W., *B.* **32**, 3338). — Öl. Kp_{10}: 143—144°; D^{20}: 0,9635; n_D^{20}: 1,4955 (W., *B.* **29**, 2966).

Oxim $C_{14}H_{23}ON = C_{14}H_{22}:N\cdot OH$. F: 152° (W., *B.* **29**, 1596; **32**, 3338 Anm.).

4. ***1-Methyl-3-[4-methyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4)*** $C_{14}H_{22}O$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}CH_2}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus dem Acetat des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ols-(4) und HBr in Eisessig (MANNICH, HÂNCU, *B.* **41**, 569). — Kp_{13}: 157—159°.

Oxim $C_{14}H_{23}ON = C_{14}H_{22}:N\cdot OH$. Krystalle. Beginnt bei 155° zu schmelzen, ist bei 164° flüssig (M., H., *B.* **41**, 569).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-isobutyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Isobutyliden-campher, α-Isobutyliden-campher*** $C_{14}H_{22}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{———}C:CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

B. Durch Erhitzen von α-Isobutyl-campher (S. 143) mit der äquimolekularen Menge Brom im Einschlußrohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1310, 1312). Neben 3-Isobutyl-camphanol-(2) (Bd. VI, S. 95) beim Erhitzen von Campher mit Natriumisobutylat und Isobutylalkohol (H., M.). — Ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{10}: 145°. $[\alpha]_D$: +114,4°. — Wird durch $KMnO_4$ in der Kälte zu Camphersäure und Isobuttersäure oxydiert.

Nitrosat $[C_{14}H_{22}O_5N_2]_x$, vielleicht $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Aus α-Isobutyliden-campher und konz. Salpetersäure oder Amylnitrit und Salpetersäure (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **142**, 1311). — Weiße Nadeln. F: 178° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Benzol und Aceton. $[\alpha]_D$: +93° (in Aceton). — Geht bei der Einw. von verd. Kalilauge in der Siedehitze in das Oxim $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2}$ (Syst. No. 769) über.

11. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2¹-metho-penten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2), α.α-Dimethyl-α'-[β-cyclocitryliden]-aceton, β-Dimethyljonon*** $C_{15}H_{24}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Aus Dimethylpseudojonon (Bd. I, S. 758) und konz. Schwefelsäure (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127424; *C.* **1902** I, 235). Aus β-Cyclocitral und Methylisopropylketon (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Kp_{20}: 155—160° (H. & R., D. R. P. 127424; *C.* **1902** I, 235); Kp_{20}: 155—165° (unkorr.); D^{18}: 0,927 bis 0,935 (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613).

2. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2¹-metho-penten-(2¹)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(3), α.α-Dimethyl-α'-[α-cyclocitryliden]-aceton, α-Dimethyljonon*** $C_{15}H_{24}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)_2-CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH{=\!=}C\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Aus Dimethylpseudojonon und Phosphorsäure (D: 1,75) (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127424; *C.* **1902** I, 235). Aus α-Cyclocitral und Methylisopropylketon (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Kp_{20}: 150—155° (H. & R., D. R. P. 127, 424; *C.* **1902** I, 235); Kp_{20}: 145—160° (unkorr.); D^{20}: 0,915—0,924. (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613).

3. ***3-[Methyl-propyl-methylen]-campher*** $C_{15}H_{24}O$ (Formel I)

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{———}C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

B. Durch Destillation von Methyl-propyl-campheryl-carbinol (Formel II) (Syst. No. 740) (MALMGREN, *B.* **36**, 2631). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{10}: 158—163°; Kp_{756}: 253—260°.

4. ***Santalol*** $C_{15}H_{24}O$ s. bei ostindischem Sandelholzöl, Syst. No. 4728.

5. ***Pseudoeuphorbon*** $C_{15}H_{24}O$ s. bei falschem Euphorbium, Syst. No. 4745.

12. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{28}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-önanthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Önanthyliden-campher, α-Önanthyliden-campher*** $C_{17}H_{28}O$, s. nebenst. Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-C{:}CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Man erhitzt 22 g α-n-Heptyl-campher (S. 144) mit 14,5 g Brom bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade, wäscht das Reaktionsprodukt mit Sodalösung und erhitzt es 10 Stdn. mit 30 g Diäthylanilin (HALLER, MARCH, *C. r.* **142**, 319). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 180—182°. $[\alpha]_D^{15}$: +136° 40′ (in Alkohol).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-hexahydrobenzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Hexahydrobenzyl-campher, α-Hexahydrobenzyl-campher*** $C_{17}H_{28}O$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Hexahydrobenzyliden-campher (Syst. No. 640) in der Kälte mit 2%igem Natriumamalgam in alkoh.-schwefelsaurer Lösung (HALLER, MARCH, *C. r.* **142**, 318). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{24}: 192°. $[\alpha]_D^{15}$: +55° 7′ (in Alkohol).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-CH\cdot CH_2\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2 \end{array}$$

13. 1-Methoäthyl-3-[4-methoäthyl-cyclohexyliden]-cyclohexanon-(4)

$$C_{18}H_{30}O = (CH_3)_2CH\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}C{<}^{CO\text{——————}CH_2}_{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]}{>}CH_2.$$

Dichlorderivat $C_{18}H_{28}OCl_2 = (CH_3)_2CCl\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}C{<}^{CO\text{——————}CH_2}_{CH_2\cdot CH[CCl(CH_3)_2]}{>}CH_2$. *B.* Aus 1-Chlor-6-oxo-3.4′-bis-[α-chlor-isopropyl]-dicyclohexyl (S. 144) bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln oder beim Digerieren mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. In Alkohol und Äther viel leichter löslich als die Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$. — Geht durch Aufnahme von HCl wieder in die Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ über.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

In diese Reihe gehören die einfachsten aromatischen Aldehyde und Ketone (vgl. S. 2).

Systematische Untersuchungen über die *Bildung* von aromatischen Aldehyden und Ketonen aus Benzol-Homologen durch Zersetzung ihrer Chromylchlorid-Verbindungen mit Wasser (ÉTARDsche Reaktion, vgl. ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 218) — z. B. Bildung von Benzaldehyd aus Toluol, von Methylbenzylketon aus Propylbenzol — siehe v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1070; **24**, 1356. — Zur Ausführung der Aluminiumchlorid-Reaktionen (vgl. Bd. V, S. 175), die zur Synthese von aromatischen Aldehyden und Ketonen aus Benzol-Kohlenwasserstoffen dienen, vgl.: VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 906; **19**, 137; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1020; BOESEKEN, *Bl.* [3] **19**, 349; *R.* **20**, 106; GATTERMANN, *A.* **347**, 347; s. auch: REFORMATSKI, Ж. **33**, 154; *C.* **1901** I, 1226; KÜCHLER & BUFF, D. R. P. 126421; *C.* **1901** II, 1372. — Über die „Phenylwanderungen", welche die Umwandlung von acylierten α-Glykolen und ihren Derivaten (Halohydrinen, inneren Oxyden) in aromatische Aldehyde und Ketone begleiten, z. B. $(C_6H_5)(CH_3)C(OH)\cdot CH_2I - HI = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, s.: TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 322; T., DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 237; vgl. auch HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4990.

Isolierung von aromatischen Aldehyden aus Gemischen durch Kondensation mit dem Erdalkalisalz einer aromatischen Aminocarbonsäure oder Aminosulfonsäure und darauffolgende Zerlegung der Kondensationsprodukte: v. HEYDEN, D. R. P. 124229; *C.* **1901** II, 903.

Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der *Reaktionen* von aromatischen und aliphatischen Aldehyden und Ketonen mit $KHSO_3$ und mit Phenylhydrazin: PETRENKO-KRITSCHENKO, DOLGOPOLOW, Ж. **36**, 1505; *C.* **1905** I, 869; *A.* **341**, 165. — Über den hindernden Einfluß, den orthoständige Methyle bei aromatischen Ketonen auf die Oximbildung ausüben, s.: BAUM, *B.* **28**, 3207; V. MEYER, *B.* **29**, 830, 836. — Systematische Versuche über die Fähigkeit aromatischer Ketone Ar·CO·Alk, beim Kochen mit Phosphorsäure sich in Kohlenwasserstoffe ArH und Säuren HO·CO·Alk zu spalten: KLAGES, *B.* **32**, 1550, 1552, 1556 ff. Systematische Untersuchungen über die Fähigkeit der aromatischen Aldehyde und Ketone, krystallisierbare Doppelverbindungen mit Orthophosphorsäure zu bilden: KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1298; KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1549; RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 367; RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1134; KLAGES, *B.* **35**, 2313. —

Farbenreaktionen, welche die aromatischen Aldehyde in Gegenwart von Säuren mit Phenolen und mit verschiedenen anderen Stoffen zeigen: FLEIG, *Bl.* [4] 3, 1038.

Konfigurations-Bestimmungen für *Oxime* aromatischer Aldehyde und Ketone (vgl. dazu Bd. I, S. 554, 557): HANTZSCH, *B.* **24**, 13, 31; DOLLFUS, *B.* **25**, 1911, 1916 ff.; BEHREND, NISSEN, *A.* **269**, 390. Zusammenfassung s. in WERNERS Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 239 ff.[1]). Über die Geschwindigkeit der Umlagerung der Acetylderivate der β-Aldoxime in Acetylderivate der α-Aldoxime in alkoh. Lösung durch Chlorwasserstoff s. LEY, *Ph. Ch.* **18**, 388. Über die Geschwindigkeit des Zerfalls der Acetylderivate der β-Aldoxime in Säurenitrile und Essigsäure in wäßr.-alkoh. Lösung vgl.: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 509; LEY, *Ph. Ch.* **18**, 378.

1. Oxo-Verbindungen C_7H_6O.

1. ***1¹-Oxo-1-methyl-benzol, Formylbenzol, Benzoylwasserstoff, Benzaldehyd, Bittermandelöl*** $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$.

Geschichtliches.

MARTRÈS (*Journal de Pharmacie* **5**, 289 [1819]) und VOGEL (*Schweiggers Journal für Chemie und Physik* **20**, 59 [1818]) erkannten zuerst, daß sich aus den bitteren Mandeln neben Blausäure ein flüchtiges Öl erhalten läßt. ROBIQUET, BOUTRON-CHARLARD (*A. ch.* [2] **44**, 381 [1830]) und WÖHLER, LIEBIG (*A.* **22**, 1 [1837]) bewiesen, daß dieses flüchtige Öl durch Spaltung des in bitteren Mandeln befindlichen Amygdalins entsteht. WÖHLER, LIEBIG (*A.* **3**, 252 [1832]) stellten die Zusammensetzung des Benzaldehyds und seine Beziehungen zu Benzoesäure, Benzoylchlorid usw. fest.

Vorkommen und Bildungen aus pflanzlichen und tierischen Stoffen.

Benzaldehyd findet sich in geringer Menge im Öl aus der Rinde von Cinnamomum ceylanicum (Ceylonzimtöl) (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 51; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486). Geringe Mengen Benzaldehyd wurden auch von WEBER (*Ar.* **230**, 240, 243) in einem als „Zimtwurzelöl" bezeichneten Handelsöle gefunden. Benzaldehyd findet sich ferner im Cassieblütenöl (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 241, 250; SCH. & Co., D. R. P. 150170; *C.* **1904** I, 1186), Neroliöl (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1903**, S. 54; *C.* **1903** II, 1125), Cajeputöl (VOIRY, *C. r.* **106**, 1539; *Bl.* [2] **50**, 108) und Patschuliöl (SCH. & Co., Bericht vom April **1904**, S. 72; *C.* **1904** I, 1265). Im Rasamalaharz (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 547). In der Sumatrabenzoe (DENNER, *P. C. H.* **28**, 527; TSCH., LÜDY, *Ar.* **231**, 52; vgl. auch SCHMIDT, *Ar.* **231**, 97). In vielen Pflanzen finden sich Glykoside, welche Benzaldehyd abspalten; so erhält man Benzaldehyd bei der Spaltung des (zuerst in den bitteren Mandeln gefundenen) Amygdalins (Syst. No. 4776), eines Glykosids, welches in vielen Rosaceen, insbesondere den Pomaceen und Prunaceen (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. III [Jena 1921], S. 205) vorkommt (ROBIQUET, BOUTRON-CHARLARD, *A. ch.* [2] **44**, 381; WÖHLER, LIEBIG, *A.* **22**, 1). Diese Spaltung wird durch das in den bitteren Mandeln gleichfalls anwesende und auch sonst im Pflanzenreiche verbreitete Enzym Emulsin bewirkt (W., L., *A.* **22**, 17); Amygdalin zerfällt dabei in 2 Mol. Glykose und rechtsdrehendes Benzaldehydcyanhydrin, welches teilweise einen weiteren Zerfall in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff erleidet (FEIST, *Ar.* **246**, 208, 509; **247**, 542). Die Spaltung des Amygdalins erfolgt auch durch Kochen mit verd. Säuren (LUDWIG, *J.* **1855**, 699; **1856**, 679). Zu den Benzaldehyd und Cyanwasserstoff abspaltenden Glykosiden gehören ferner: das in Blättern von Sambucus nigra L. und Sambucus pyramidalis gefundene Sambunigrin (Syst. No. 4776) (BOURQUELOT, DANJOU, *C.* **1905** II, 1267; *Ar.* **245**, 205), das in jungen Zweigen von Cerasus Padus Delarb. und der Rinde von Prunus serotina Ehr. gefundene Amygdonitrilglykosid (Syst. No. 4776) (HÉRISSEY, *Ar.* **245**, 643; POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 259), das in Blättern von Cotoneaster microphylla Wall. und Prunus Laurocerasus gefundene Prulaurasin (Syst. No. 4776) (HÉR., *C. r.* **141**, 961; *Ar.* **245**, 467, 474) und das in Samen von Vicia angustifolia gefundene Vicianin (Syst. No. 4776) (BERTRAND, WEISWEILLER, *C. r.* **147**, 252). Benzaldehyd neben Cyanwasserstoff wurde auch erhalten: aus den jungen Blättern von Pteris aquilina L. (GRESHOFF, *C.* **1908** II, 334), aus den Blättern von Indigofera galegoides D. C. (VAN ROMBURGH, *R.* **12**, 50), aus den Samen von Vicia sativa (RITTHAUSEN, KREUSLER, *J. pr.* [2] **2**, 333) und von Schleichera trijuga Willd. (POLECK, *C.* **1891** II, 311; THÜMMEL, KWASNIK, *Ar.* **229**, 195), aus den Blättern von Homalium tomentosum Benth. (v. RO.;

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind durch die Arbeiten von MEISENHEIMER (*B.* **54**, 3206), BECKMANN, LIESCHE, CORRENS (*B.* **56**, 341), v. AUWERS, OTTENS (*B* **57**, 450), BRADY, DUNN (*Soc.* **109**, 655) die früheren Konfigurations-Bestimmungen unsicher geworden.

vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1899**, S. 53; CZAPEK Biochemie der Pflanzen, Bd. III [Jena 1921], S. 213), aus zwei Memecylonarten (v. Ro.; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1899**, S. 53; Bericht vom April **1900**, S. 48), aus den Blättern von Gymnema latifolium Wall. (GRESHOFF, *B.* **23**, 3548; vgl. CZAPEK, Bd. III, S. 213) und von Merremia vitifolia (WEEHUIZEN, *C.* **1906** II, 1132), aus Linaria striata D. C. (BOURQUELOT, *C.* **1909** II, 2087), aus den Blättern von Plectronia dicocca Brck. (v. Ro.; vgl. SCHIMMEL & Co., Ber. vom April **1899**, S. 53) und aus Çentaurea aspera (GERBER, COTTE; vgl. CZAPEK, Bd. III, S. 213). Zusammenstellung von Pflanzen, die Benzaldehyd neben Blausäure abspalten: GR., *Ar.* **244**, 397, 665; *C.* **1907** I, 125, 572; *Gildem.-Hoffm.* **1**, 550.

Benzaldehyd und Blausäure entstehen auch bei der Spaltung des Drüsensekrets einer Myriopodenart (Fontanaria gracilis) (GULDENSTEEDEN, EGELING, *Pflügers Archiv f. d. ges. Physiol.* **28**, 578; HAASE, *Sitzungs-Berichte der Gesellschaft naturforsch. Freunde* **1889**, 97).

Benzaldehyd wurde ferner erhalten: Bei der Destillation von Weizenkleber (KELLER, *A.* **72**, 26) oder von Casein, Blutalbumin, Blutfibrin, Leim (GUCKELBERGER, *A.* **64**, 60, 82, 91) mit verd. Schwefelsäure und Mangandioxyd.

Rein chemische Bildungen.

Benzaldehyd entsteht durch Einw. von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff auf Benzo bei Gegenwart von $AlBr_3$ und CuCl (REFORMATSKI, Ж. **33**, 155; *C.* **1901** I, 1226; GATTERMANN, *A.* **347**, 351). Durch Einw. von $AlCl_3$ und Nickelcarbonyl auf Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 213). Durch allmähliches Eintragen eines Gemisches aus $AlCl_3$, $AlCl_3 + 6H_2O$ und $Al(OH)_3$ in ein Gemisch aus Benzol und Knallquecksilber bei **43—45°**, neben Benz-syn-aldoxim, Benzonitril und Benzamid (SCHOLL, *B.* **32**, 3498). Durch Einw. von Ameisensäure auf Phenylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (ZELINSKY, Ж. **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304). Durch Einw. von 1—3 Mol.-Gew. Ameisensäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit säurehaltigem Wasser (GA., MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153; BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309). Durch Einw. von Orthoameisensäure-triäthylester auf Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (BODROUX, *C. r.* **138**, 93, 700; *Bl.* [3] **31**, 585; vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **35**, 1286; *B.* **37**, 187). Durch Einw. von Methylcarbylamin auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 875). Durch Einw. von Methylformanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$ auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit säurehaltigem Wasser (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327). Durch Einw. von Äthoxymethylenanilin $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot O \cdot C_2H_5$ auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275).

Benzaldehyd entsteht beim Leiten eines Gemisches von Toluoldampf und Luft über glühenden Platindraht (COQUILLION, *C. r.* **77**, 445), über ein auf über 300° erhitztes Kupferdrahtnetz (ORLOW, Ж. **40**, 656; *C.* **1908** II, 1343), über Kohle oder Torf bei 150—300° (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Beim Leiten eines mit Toluoldampf gesättigten Luftstromes über Bimssteinstücke, welche mit Eisen-, Nickel- oder Kupferoxyd imprägniert und über 150° erhitzt sind (WOOG, *C. r.* **145**, 125). Beim Erhitzen eines mit Wasserdampf verdünnten Gemisches aus Toluoldampf und Luft, ohne oder in Gegenwart von Kontaktsubstanz (WALTER, D. R. P. 168291; *C.* **1906** I, 1199). Beim Erhitzen von Toluol mit Nickeloxyd auf 100°, eventuell unter Zusatz eines Nickelsalzes (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127388; *C.* **1902 I**, 150). Bei der Oxydation von Toluol mit Braunstein und Schwefelsäure (letztere zweckmäßig im Überschuß) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221, 107722; *C.* **1899** I, 960; **1900** I, 1113; vgl. auch LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 261). Man läßt eine schwefelsaure Lösung von Mangandioxydsulfat bei 40—50° allmählich in Toluol fließen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175295; *C.* **1906** II, 1589). Man oxydiert Toluol mit Ammoniummanganialaun $Mn_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ in Schwefelsäure von bestimmter Konzentration bei 50° (LANG, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73). Man erhält Benzaldehyd auch bei der Oxydation von Toluol mit Bleidioxyd in Gegenwart von mit gleichem Vol. Wasser verd. Schwefelsäure unter anfänglicher Eiskühlung (LAW, P., *Soc.* **91**, 260). Beim Erwärmen von Toluol mit Cerdioxyd in Gegenwart von 60%iger Schwefelsäure auf 90° (Höchster Farbw., D. R. P. 158609; *C.* **1905** I, 840). Bei der Oxydation von Toluol mit Ammoniumpersulfat in 4n-Schwefelsäure in Gegenwart von Silbersulfat bei gewöhnlicher Temperatur (LAW, P., *Soc.* **91**, 262). Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Toluol in CS_2 mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Chromylchlorid in CS_2 entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(CrOCl_2 \cdot OH)_2$ (S. 211), welche bei der Zersetzung mit Wasser Benzaldehyd liefert (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 225; BORNEMANN, *B.* **17**, 1464). LAW, P. (*Soc.* **91**, 261) bringen Chromylchlorid und Toluol in Chloroformlösung zur Reaktion. Benzaldehyd entsteht neben anderen

Produkten bei der Elektrolyse von Toluol in Gegenwart von Alkohol und verd. Schwefelsäure (RENARD, *C. r.* **92**, 965; *J.* **1881**, 352; MERZBACHER, SMITH, *Am. Soc.* **22**, 725; PULS, *Ch. Z.* **25**, 263), fast ausschließlich in Gegenwart von Aceton und verd. Schwefelsäure (LAW, P., *C.* **1905** I, 359; *Chem. N.* **92**, 66). Benzaldehyd bildet sich beim Kochen von Benzylchlorid mit stark verd. Salpetersäure oder besser mit wäßr. Bleinitratlösung (LAUTH, GRIMAUX, *Bl.* [2] **7**, 106). Beim Kochen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. Benzalchlorid mit Wasser und 2 Mol.-Gew. MnO_2 (SCHMIDT, D. R. P. 20909; *Frdl.* **1**, 23). Beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 125—130° (CAHOURS, *C. r.* **56**, 224; *A. Spl.* **2**, 257), auf 140—160° (LIMPRICHT, *A.* **139**, 319). Beim Erhitzen von Benzalchlorid mit methylalkoholischem Natriummethylat in geschlossenem Rohr zuerst auf 100—105° und dann auf 150° (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1217) oder mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 100° (CAH., *C. r.* **56**, 223; *A. Spl.* **2**, 255). Beim Kochen von Benzalchlorid mit Pottaschelösung am Rückflußkühler (MEUNIER, *Bl.* [2] **38**, 160). Beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Kalkmilch in eisernem Kessel unter Druck (vgl. *Frdl.* **1**, 9; CARO, *B.* **25** Ref., 1003). Beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser auf 90—95° in Gegenwart geringer Mengen von Eisen oder Eisensalzen (SCHULTZE, D. R. P. 82927, 85493; *Frdl.* **4**, 143, 145). Bei der Einw. von Alkoholen auf Benzalchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid (JACOBSEN, D. R. P. 11494, 13127; *Frdl.* **1**, 25, 26). Beim Behandeln von Benzalchlorid mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd (GERHARDT, *Grh.* **4**, 721). Durch Erwärmen von Benzalchlorid mit 2 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure auf 50° und Verdünnen der Masse mit Wasser (OPPENHEIM, *B.* **2**, 213). Aus Benzalchlorid und Eisessig in Gegenwart von Zinkchlorid (JA., D. R. P. 11494, 13127; *Frdl.* **1**, 25, 26), oder in Gegenwart von Kobaltchlorid (BÉHAL, *C. r.* **148**, 180). Beim Erhitzen von Benzalchlorid mit entwässerter Oxalsäure auf 130° (ANSCHÜTZ, *A.* **226**, 18). Bei vorsichtigem Erwärmen von Benzalchlorid mit Silberoxalat unter Steinöl (GOLOWKINSKY, *A.* **111**, 253). Aus Benzalbromid und Wasser in der Kälte (CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 390). Beim Leiten von Benzylalkohol in einem Luftstrom über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 43). Beim Leiten von Benzylalkohol durch auf 800—820° erhitzte Kupferröhren (IPATJEW, *B.* **35**, 1055), über fein verteiltes Kupfer bei etwa 300° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **136**, 984). Bei der Oxydation von Benzylalkohol mit gewöhnlicher Salpetersäure bei gelinder Wärme (CANNIZZARO, *A.* **88**, 129). Beim Stehenlassen von Benzylalkohol mit einer Lösung von Stickstofftrioxyd oder Stickstofftetroxyd in Chloroform (COHEN, CALVERT, *Soc.* **71**, 1051). Bei der Einw. von Mangandioxydsulfat auf Benzylalkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure bei 40—50° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175295; *C.* **1906** II, 1590). Bei der Einw. von Chlor auf Methyl-benzyl-äther oder Äthyl-benzyl-äther unter Kühlung, neben Methylchlorid bezw. Äthylchlorid (SINTENIS, *A.* **161**, 331, 335). Bei längerem Erhitzen von Dibenzyläther im geschlossenen Rohr auf 315°, neben Toluol (CANNIZZARO, *A.* **92**, 116; LOWE, *A.* **241**, 376). Beim Erhitzen von Dibenzylsulfoxyd auf 210°, neben SO_2, Toluol und Dibenzyldisulfid (FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 544). Auch bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Dibenzylsulfoxyd in Chloroform oder anderen Lösungsmitteln entsteht Benzaldehyd neben anderen Verbindungen (HERRMANN, *B.* **39**, 3813; vgl. auch SMYTHE, *Soc.* **95**, 353). Aus Benzoesäure durch elektrolytische Reduktion in verd. Schwefelsäure; die mit Graphit gemengte und gepreßte Benzoesäure dient als negative Elektrode (NITHACK, D. R. P. 123554; *C.* **1901** II, 715). Bei der Elektrolyse des benzoesauren Natriums in wäßr. Lösung in Gegenwart von Borsäure unter Benutzung einer Quecksilberkathode (METTLER, *B.* **41**, 4150). Beim Leiten von Benzoesäuredämpfen über erhitzten Zinkstaub (BAEYER, *A.* **140**, 296). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Zinnoxydul, neben Benzol (DUSART, *C. r.* **55**, 450). Beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat (PIRIA, *A.* **100**, 105). Beim Leiten eines Gemisches von Benzoylchloriddämpfen und Wasserstoff über Palladiummohr, das auf 220—230° erhitzt wurde (SAIZEW, *J. pr.* [2] **6**, 131). Bei der Einw. von „Kupferwasserstoff" auf Benzoylchlorid (CHIOZZA, *C. r.* **36**, 632; *A.* **85**, 232). Bei der Elektrolyse von Benzamid in schwefelsaurer Lösung, neben etwas Benzylamin (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 71). Durch Reduktion von salzsaurem Benziminoäthyläther mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (HENLE, *B.* **35**, 3041). Durch Behandlung von Benzhydrazid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ mit verd. Alkalien und Spaltung des infolge Selbstreduktion des Benzhydrazids entstandenen Benzalbenzoylhydrazins $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ durch Destillation mit verd. Schwefelsäure (CURTIUS, *B.* **33**, 2560). Man bringt Benzoesäure-phenylimid-chlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$ mit Magnesium in Äther + Essigester oder Benzol + Essigester in Gegenwart von Jod zur Reaktion, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und spaltet das erhaltene Benzalanilin mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218). Durch Eintragen von Zinkpulver in eine kochende Lösung von Thiobenzanilid $C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ in 20%iger Kalilauge und Kochen des entstandenen Benzalanilins mit verd. Salzsäure (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 380, 384). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Toluol-ω-sulfinsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2H$, neben Dibenzyldisulfoxyd (FROMM, DE SEIXAS PALMA, *B.* **39**, 3309) oder bei der Zersetzung des toluol-ω-sulfinsauren Natriums mit starken Säuren (OTTO, LÜDERS, *B.* **13**, 1288; FR., DE SEI. PA., *B.* **39**,

3314). Beim längeren Stehen oder, neben anderen Produkten, bei der trocknen Destillation von toluol-ω-sulfonsaurem Natrium (Fr., de Sei. Pa., *B.* **39**, 3313). Aus Benzylamin bei der Behandlung mit Chromsäuremischung (de Coninck, Combe, *C. r.* **127**, 1222). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Benzylamin in Äther (Michaelis, Storbeck, *A.* **274**, 197). Neben Benzylamin beim Einleiten von Chlor in die heiße wäßr. Lösung von salzsaurem Dibenzylamin, bei der Einw. von Brom auf Dibenzylamin in Wasser oder bei 4-stdg. Erhitzen von Dibenzylamin mit Jod und Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° (Limpricht, *A.* **144**, 316). Neben Dibenzylamin bei der Einw. von Brom auf Tribenzylamin in Wasser oder bei 4-stdg. Erhitzen von Tribenzylamin mit Jod und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (Li., *A.* **144**, 309). Man behandelt Monobenzylanilin in Wasser mit Chromsäuregemisch, wobei sich intermediär Benzalanilin bildet (Höchster Farbw., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129). Man behandelt Monobenzylanilin in Aceton mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung und spaltet das entstandene Benzalanilin mit verd. Mineralsäure (Hö. Fa., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131); man kann bei dieser Bildungsweise des Benzaldehyds auch von den Sulfonsäuren des Benzylanilins ausgehen (Hö. Fa., D. R. P. 93539; *Frdl.* **4**, 132). Man behandelt Dibenzylanilin mit Chromsäuregemisch (Hö. Fa., D. R. P. 110173; *C.* **1900** II, 460). Neben Benzylamin beim Kochen von N.N-Dibenzyl-hydroxylamin mit Eisessig, der vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde (Walder, *B.* **19**, 1629).

Benzaldehyd entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von Äthylbenzol in Aceton in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure, neben α-Phenyl-äthylalkohol und β-Phenyl-äthylalkohol (Law, Perkin, *Chem. N.* **92**, 67). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Chromylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Styrol in CS_2-Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben geringen Mengen anderer Verbindungen (Henderson, Gray, *Soc.* **85**, 1043). Durch Erhitzen von Trichlormethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ mit gesättigter Pottaschelösung, neben Chloroform und Mandelsäure (Savariau, *C. r.* **146**, 297). Bei der Oxydation von Phenylessigsäure mit Braunstein und mäßig verd. Schwefelsäure (Möller, Strecker, *A.* **113**, 68) oder mit Kaliumpermanganat in verd. Sodalösung (Michael, Garner, *Am.* **35**, 266). Neben Benzylalkohol bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung von phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart anorganischer Salze (Moest, D. R. P. 138442; *C.* **1903** I, 370). Aus Phenylbromessigsäureamid beim Erwärmen mit 40%iger wäßr. Kalilauge (Mossler, *M.* **29**, 78). Beim Leiten von Phthalsäuredämpfen über erhitzten Zinkstaub (Baeyer, *A.* **140**, 296). Beim Erhitzen von Mandelsäure, neben anderen Produkten (Winckler, *A.* **18**, 316; Bischoff, Walden, *A.* **279**, 118; Oechsner de Coninck, *C. r.* **136**, 1470; Savariau, *C. r.* **146**, 297). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung der Mandelsäure mit MnO_2 (Wi., *A.* **18**, 322). Bei der Elektrolyse von mandelsaurem Kalium (v. Miller, Hofer, *B.* **27**, 463, 469; Walker, *Soc.* **69**, 1279). Aus Benzoylcyanid mit Zink und Salzsäure (Kolbe, *A.* **98**, 344). Beim Erwärmen des feuchten Silbersalzes des Dioxindols (Syst. No. 3239) auf 60° (Baeyer, Knop, *A.* **140**, 14). Aus Zimtalkohol bei der Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (Toel, *A.* **70**, 5). Neben Zimtsäure beim Erhitzen von Zimtalkohol mit Bleidioxyd und konz. Kalilauge, neben Benzoesäure beim Erhitzen mit Salpetersäure (Wolff, *A.* **75**, 301). Bei der Oxydation von Zimtaldehyd mit heißer Salpetersäure, neben Benzoesäure (Dumas, Péligot, *A. ch.* [2] **57**, 308, 321; *A.* **14**, 53, 64) oder mit Chromsäuregemisch, neben Benzoesäure und Essigsäure (Marchand, *J. pr.* [1] **25**, 59 Anm.). Bei der Oxydation von Zimtsäure mit Ozon in Gegenwart von Wasser, neben Glyoxylsäure (Harries, *B.* **36**, 1936) oder mit Salpetersäure, neben Benzoesäure und anderen Produkten (Du., Pé., *A. ch.* [2] **57**, 316; *A.* **14**, 59; Simon, *A.* **31**, 266, 271) oder mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (Si., *A.* **31**, 271) oder mit Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung (Michael, Garner, *Am.* **35**, 265). Bei der Oxydation von Styracin (Syst. No. 948) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure (Si., *A.* **31**, 273) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (Toel, *A.* **70**, 5). Aus Stilben bei der Oxydation mit Ozon in Gegenwart von Wasser (Harries, *B.* **36**, 1936) oder, neben Benzoesäure, beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (Limpricht, Schwanert, *A.* **145**, 334; Zincke, *B.* **4**, 839). Bei wiederholter Destillation von Benzoin oder beim Leiten der Benzoindämpfe durch glühende Röhren, neben anderen Produkten (Zinin, **Ж.** **5**, 398; *B.* **6**, 1207). Beim Erhitzen von Benzoin mit Palladiummohr, neben anderen Produkten (Knoevenagel, Tomaszewski, *B.* **36**, 2830). Bei der Oxydation von Benzoin mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure oder mit einer Kaliumpermanganatlösung, neben Benzoesäure (Zincke, *B.* **4**, 839). Beim Erhitzen von Benzoin mit Alkohol und wenig Blausäure in geschlossenem Rohr auf 200°, neben Benzoesäureäthylester (Michael, Palmer, *Am.* **7**, 193). Bei der Einw. von Alkohol auf Benzil in Gegenwart von Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur (Jourdan, *B.* **16**, 658) oder in Gegenwart von Blausäure bei 200° (Mi., Pa., *Am.* **7**, 191), neben Benzoesäureäthylester.

Darstellung.

Darstellung aus Benzol: Durch ein Gemisch, bestehend aus je 5 Gewichtsteilen $AlBr_3$ und Benzol und 1 Tl. Kupferchlorür, leitet man unter Wasserkühlung einen Strom von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff (2:1); die erstarrte Masse zersetzt man durch Eiswasser, worauf sich eine ölige und eine wäßrige Schicht bilden; die wäßrige Schicht wird mit Äther extrahiert, der Äther abgetrieben, der Rückstand mit der öligen Schicht vereinigt und fraktioniert (REFORMATSKI, Ж. 33, 155; C. 1901 I, 1226; KÜCHLER, BUFF, D. R. P. 126421; C. 1901 II, 1372). — Darstellung aus Benzylchlorid: Man kocht 50 g Benzylchlorid mit 40 g Kupfernitrat und 250 g Wasser am Rückflußkühler, bis eine Probe des Öles keinen Chlorgehalt zeigt (während des Prozesses leitet man einen langsamen CO_2-Strom durch den Apparat und schließt auch bei weiteren Operationen die Luft möglichst ab, um die Oxydation der Benzaldehyddämpfe zu vermeiden); man extrahiert mit Äther, dampft aus der äther. Lösung den Äther ab, schüttelt den Rückstand mit 40%iger Natriumdisulfitlösung, saugt die ausgeschiedene Verbindung des Benzaldehyds mit Natriumdisulfit ab, wäscht mit wenig Wasser, dann mit Alkohol, erwärmt mit verd. Schwefelsäure, extrahiert den Benzaldehyd mit Äther, wäscht die äther. Lösung mit einer Lösung von Natriumdicarbonat, trocknet sie dann mit Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 41). — Darstellung aus Toluol bezw. Benzalchlorid: Man leitet in 50 g siedendes Toluol, am besten im Sonnenlicht, so lange trocknes Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 40 g eingetreten ist, versetzt das erhaltene rohe Benzalchlorid mit 500 ccm Wasser und 150 g gefälltem Calciumcarbonat, erwärmt das Gemisch durch 4 Stdn. auf 130° und leitet dann so lange Wasserdampf hindurch, als noch Öl mit diesem übergeht; das gesamte Destillat versetzt man mit so viel konz. Natriumdisulfit-Lösung (und wenn nötig mit Wasser), bis nach längerem Schütteln die Hauptmenge des Öls sich gelöst hat, filtriert die wäßrige Lösung durch ein feuchtes Filter von ungelöstem Öl ab, versetzt das Filtrat bis zur stark alkalischen Reaktion mit entwässerter Soda und unterwirft die Flüssigkeit nochmals der Wasserdampfdestillation, wobei reiner Benzaldehyd übergeht; dieser wird in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers destilliert (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers [Leipzig 1914], S. 278). — Zur Darstellung aus bitteren Mandeln vgl.: M. PETTENKOFER, A. 122, 77; PELTZ, J. 1864, 354. — Zur Darstellung aus Pfirsichkernen vgl.: RIGHINI, A. 10, 359; GEISELER, A. 36, 331. — Zur Darstellung aus Kirschlorbeerblättern vgl.: WÖHLER, LIEBIG, A. 22, 26; SIMON, A. 31, 263.

Technische Darstellung. Man erwärmt 60 kg Benzalchlorid bezw. das durch fortgesetzte Chlorierung des Toluols erhaltene Gemisch von Benzalchlorid und Benzotrichlorid auf 25—30°, löst darin 0,16 kg getrocknetes Ferribenzoat auf, überschichtet mit 16 kg Wasser und erwärmt auf 90—95°; nach beendigter Chlorwasserstoffentwicklung sättigt man den Rückstand mit Kalkmilch (aus 8,5—9 kg gebranntem Kalk) und destilliert den Benzaldehyd mit Wasserdampf ab (SCHULTZE, D. R. P. 82927; *Frdl.* 4, 144). Man kann in diesem Verfahren das Ferribenzoat auch durch 20 g metallisches Eisen ersetzen (SCH., D. R. P. 85493; *Frdl.* 4, 145). — Der durch Chlorierung von Toluol usw. erhaltene Benzaldehyd enthält meistens geringe Mengen chlorhaltiger Nebenprodukte. Chlorfreien Benzaldehyd gewinnt man bei der Oxydation des Toluols mit Mangandioxyd und Schwefelsäure. Man mischt 300 kg Toluol mit 700 kg 65%iger Schwefelsäure, setzt langsam unter Umrühren 90 kg feinpulverisiertes Mangandioxyd hinzu, wobei die Temperatur auf 40° gehalten wird, rührt noch einige Zeit zur Beendigung der Reaktion und destilliert mit Wasserdampf das Gemisch von Benzaldehyd und Toluol ab; die Trennung erfolgt in bekannter Weise (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221, 107722; C. 1899 I, 960; 1900 I, 1113; vgl. auch RASCHIG, *Ch. Z.* 24, 446).

Reinigung. Man leitet in den mit Wasser verrührten rohen Benzaldehyd schweflige Säure ein, wodurch der Aldehyd als benzaldehydschweflige Säure in Lösung geht, während die Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben; durch Erhitzen der Lösung auf 100° wird Benzaldehyd abgespalten (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 154499; C. 1904 II, 965). — Zur Reinigung des aus bitteren Mandeln bereiteten, blausäurehaltigen, rohen Benzaldehyds schüttelt man das Öl mit dem 3—4-fachen Volumen einer konz. Natriumdisulfitlösung, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie nach dem Trocknen mit Alkohol, krystallisiert sie eventuell aus Wasser um und zerlegt mit Sodalösung (BERTAGNINI, A. 85, 186; MÜLLER, LIMPRICHT, A. 111, 136).

Die Aufbewahrung des Benzaldehyds geschieht zweckmäßig in mit CO_2 gefüllten Gefäßen (OSTROGOVICH, G. 39 I, 549 Anm.).

Physikalische Eigenschaften.

Farblose, bittermandelartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem, aromatischem Geschmack; ist leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden, rußenden

Flamme (Wöhler, Liebig, *A.* **3**, 253). Für Benzaldehyd fanden Haase (*B.* **26**, 1053) den Schmelzpunkt —26,0°, Altschul, Schneider (*Ph. Ch.* **16**, 24) den Erstarrungspunkt —13,5°[1]. Kp_{12}: 64,2—65° (O. Schmidt, *B.* **36**, 2479). Kp_{10}: 62,0°; Kp_{100}: 112,5°; Kp_{500}: 162,3°; Kp_{760}: 178,3° (Kahlbaum, *B.* **27**, 1393; Ka., Wirkner, *B.* **27**, 1900; *Ph. Ch.* **26**, 603); $Kp_{751,3}$: 179,1° (korr.) (Kopp, *A.* **94**, 315); Kp_{760}: 178,9° (korr.) (Luginin, *A. ch.* [7] **13**, 332), 178,7° (korr.) (Perkin, *Soc.* **69**, 1247). Benzaldehyd ist mit Wasserdampf flüchtig (Robiquet, Boutron-Charlard, *A. ch.* [2] **44**, 365; Wöhler, Liebig, *A.* **3**, 252). D^0: 1,0636; $D^{14,6}$: 1,0499 (Kopp, *A.* **94**, 316); D_4^0: 1,0639; D_4^{25}: 1,0415 (Walden, *Ph. Ch.* **55**, 220); D_4^4: 1,0591; D_{15}^{15}: 1,0500; D_{25}^{25}: 1,0434; D_{50}^{50}: 1,0308; D_{100}^{100}: 1,0147 (Perkin, *Soc.* **69**, 1199); D_4^{15}: 1,0504 (Mendelejew, *C. r.* **50**, 53; *J.* **1860**, 7); $D_4^{15,7}$: 1,0567; D_4^{67}: 1,0110 (Falk, *Am. Soc.* **31**, 812); D_4^{20}: 1,0498 (Patterson, Mc Donald, *Soc.* **95**, 326); $D_4^{17,0}$: 1,0473 (O. Schm., *B.* **36**, 2479). Ausdehnung: Kopp, *A.* **96**, 168. Benzaldehyd löst sich in 300 Tln. Wasser noch nicht vollständig (Flückiger, *Ar.* **207**, 103; *J.* **1875**, 482). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Vogel, *Schweiggers Journal für Chemie und Physik* **20**, 69). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: Walden, *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: Wa., *Ph. Ch.* **54**, 151. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: Beckmann, *Ph. Ch.* **2**, 721; Noyes, *Ph. Ch.* **5**, 59; in Benzol: Be., *Ph. Ch.* **2**, 717; No., *Ph. Ch.* **5**, 57, in Naphthalin: Auwers, *Ph. Ch.* **18**, 608, in Anilin: Ampola, Rimatori, *G.* **27** I, 40, in Dimethylanilin: Am., Ri., *G.* **27**. I, 53. n_α^{20}: 1,53928; n_β^{20}: 1,56244; n_γ^{20}: 1,57754 (Landolt, *Ann. d. Physik* **122**, 559); $n_\alpha^{19,5}$: 1,53943; $n_D^{19,5}$: 1,54563; $n_\beta^{19,5}$: 1,56233; $n_\gamma^{19,5}$: 1,57738 (Falk, *Am. Soc.* **31**, 812); $n_D^{17,0}$: 1,54681 (O. Schm., *B.* **36**, 2479). Veränderungen des Brechungsindex mit der Temperatur: Falk. Mol.-Refr. in Eisessig: Conduché, *A. ch.* [8] **13**, 93; in Benzol: O. Schm., *B.* **36**, 2479. Absorptionsspektrum: Spring, *R.* **16**, 19; Baly, Collie, *Soc.* **87**, 1343. Oberflächenspannung: Ramsay, Shields, *Ph. Ch.* **12**, 466; Jeancard, Satie, *Bl.* [3] **25**, 521. Oberflächenspannung und Binnendruck: Wa., *Ph. Ch.* **66**, 393. Viscosität: Jeancard, Satie, *Bl.* [3] **25**, 521; Wa., *Ph. Ch.* **55**, 220. Viscosität der Mischungen mit Äthylalkohol: Dunstan, *Soc.* **85**, 822; *Ph. Ch.* **49**, 593. Verdampfungswärme: Lu., *A. ch.* [7] **13**, 355; **26**, 243. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 841,746 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] **36**, 3). Spezifische Wärme: Lu., *A. ch.* [7] **13**, 321; **26**, 235. Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* **69**, 1242. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: Thwing, *Ph. Ch.* **14**, 299; Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308; Mathews, *C.* **1906** I, 224. Elektrische Absorption: Dr., *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **8**, 325; **9**, 133. Elektrisches Leitvermögen: Wa., *Ph. Ch.* **46**, 134. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: Franklin, Kraus, *Am.* **23**, 295. Benzaldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter bis brauner Farbe (Kauffmann, Beisswenger, *B.* **36**, 563). Salzbildung mit NaOH in 80%igem Alkohol: Euler, af Ugglas, *C.* **1909** II, 1187; *Ph. Ch.* **68**, 502.

Zur Annahme der Existenz verschiedener Formen des Benzaldehyds vgl. Erlenmeyer jun., *B.* **42**, 2655; E., Hilgendorff, Marx, *Bio. Z.* **34**, 386; vgl. indessen Bihlmann, *B.* **42**, 182, 1443; Liebermann, Trucksäss, *B.* **42**, 4659.

Chemisches Verhalten.

Veränderungen durch physikalische Einflüsse. Benzaldehyd gibt bei mehrmonatiger Insolation für sich Tribenzaldehyd $(C_7H_6O)_3$ (S. 206), Tetrabenzaldehyd $(C_7H_6O)_4$ (S. 206), Benzoesäure und Hydrobenzoin (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **18** I, 216; *B.* **42**, 1386; vgl. *R. A. L.* [5] **12** I, 236; *B.* **36**, 1575). Wird eine Lösung von Benzaldehyd in Äthylalkohol (Cia., Si., *R. A. L.* [5] **10** I, 99; *B.* **34**, 1538) oder Benzylalkohol (Cia., Si., *R. A. L.* [5] **12** I, 236; *B.* **36**, 1575) belichtet, so entstehen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin neben beträchtlichen Mengen Harz (Tetrabenzaldehyd?). Benzaldehyddampf zerfällt bei der Destillation über eine Schicht rotglühenden Bimssteins (Barreswil, Boudault, *A.* **52**, 360) oder beim Leiten über fein verteiltes Nickel oberhalb 200° (Sabatier, Senderens, *A. ch.* [8] **4**, 474) in CO und Benzol. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf Benzaldehyd in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 676.

Oxydation. Benzaldehyd oxydiert sich beim Stehen an der Luft allmählich zu Benzoesäure (Stange, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **14**, 333 [1823]; **16**, 81 [1824]; Robiquet, Boutron-Charlard, *A. ch.* [2] **44**, 354, 369; Wöhler, Liebig, *A.* **3**, 253; Stenhouse, *A.* **89**, 253). Diese Oxydation wird durch das Sonnenlicht sehr beschleunigt (W., L.; Schönbein, *J. pr.* [1] **74**, 331; *A.* **102**, 132; Chastaing, *A. ch.* [5] **11**, 190; Jorissen, *Ph. Ch.* **22**, 46). Theorie der Oxydation des Benzaldehyds an der Luft: Nef, *A.* **298**, 280, 296 Anm.; Baeyer, Villiger, *B.* **33**, 1581; Freer, Novy, *Am.* **27**, 174. Bei der

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] gibt Timmermans (*Bull. Soc. Chim. Belgique* **30**, 68; *C.* **1921** III, 288) als Erstarrungspunkt —55,6° bezw. —56,9° an.

Autoxydation an der Luft, im Sonnenlicht, aktiviert Benzaldehyd den Luftsauerstoff (SCH., *A.* **102**, 131; *J. pr.* [1] **74**, 330; **75**, 73; LUDWIG, *B.* **29**, 1455; JO., *Ph. Ch.* **22**, 47); dabei wird gerade so viel Sauerstoff aktiviert wie vom Benzaldehyd selbst aufgenommen wurde (JO., *Ph. Ch.* **22**, 48; vgl. dazu BAE., VI., *B.* **33**, 1582; HABER, BRAN, *Ph. Ch.* **35**, 88). Oxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid an der Luft s. S. 190. Reduktionspotential des Benzaldehyds: BAUR, *B.* **34**, 3733. Benzaldehyd liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Acetonlösung bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure Benzoesäure, Teer, CO_2 und CO (LAW, *Soc.* **89**, 1443). Wird von Ozon (bezw. ozonhaltigem Sauerstoff) zu Benzoesäure oxydiert (HARRIES, *B.* **36**, 2997). Bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzaldehyd unter Kühlung entsteht Bis-[α-oxy-benzyl]-peroxyd $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot O\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (S. 210) (NEF, *A.* **298**, 292); bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure in wäßr.-alkoh. Lösung auf Benzaldehyd unter Kühlung entsteht Dibenzaldiperoxyd $C_6H_5\cdot CH{<}^{O\cdot O}_{O\cdot O}{>}CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3008) (BAE., VI., *B.* **33**, 2484). 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzoylwasserstoffsuperoxyd $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot OH$ (Syst. No. 910) bei gewöhnlicher Temperatur reine Benzoesäure (BAE., VI., *B.* **33**, 1584). Bei der Belichtung von Benzaldehyd in geschlossenem Rohr in Gegenwart von Jodobenzol entsteht Benzoesäure, während das Jodobenzol in Jodbenzol übergeht; daneben entstehen Stilben, Tribenzaldehyd (S. 206) und Harz (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 378; *G.* **36** II, 673). Durch anhaltendes Kochen mit wäßr. Jodsäure wird Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert (MILLON, *C. r.* **19**, 271). Auch beim Erwärmen von Benzaldehyd mit gewöhnlicher Salpetersäure entsteht Benzoesäure (BERTAGNINI, *A.* **79**, 260). Benzaldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösungen und alkal. Quecksilberoxydlösungen (NEF, *A.* **298**, 302), reduziert jedoch nicht FEHLINGsche Lösung (Unterschied von den Fettsäurealdehyden) (TOLLENS, *B.* **14**, 1950; vgl. NEF).

Reduktion. Bei der elektrolytischen Reduktion des Benzaldehyds in wäßr. Kaliumdisulfitlösung (KAUFFMANN, *Z. El. Ch.* **2**, 365; *C.* **1896** I, 101) oder in alkoh. Natronlauge (KAU., *Z. El. Ch.* **4**, 461; *C.* **1898** I, 1232) oder alkoh. Kalilauge (LAW, *Soc.* **89**, 1513) entstehen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin. Zur elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung vgl. ferner L., *Soc.* **89**, 1521. Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Lösung in Gegenwart von verd. Schwefelsäure entstehen Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, Benzylalkohol, Stilben und Benzol (L., *Soc.* **91**, 755). Bei der Reduktion mit komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Eisen bei 280° entstehen Wasser, Toluol und Dibenzyl (IPATJEW, *B.* **41**, 994; Ж. **40**, 489; *C.* **1908** II, 1098). Bei der Reduktion mit komprimiertem Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° entstehen Toluol und Hexahydrotoluol (I., Ж. **38**, 81; *C.* **1906** II, 86; vgl. auch SABATIER, SENDERENS, *A. ch.* [8] **4**, 399). Eine Lösung von Benzaldehyd in Äther oder Benzol löst Natrium ohne Wasserstoffentwicklung auf unter Bildung einer Verbindung $C_6H_5\cdot CH(ONa)\cdot CH(ONa)\cdot C_6H_5$, welche bei der Zersetzung mit Wasser Hydrobenzoin liefert (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 25; vgl. CHURCH, *A.* **128**, 295). Beim Destillieren von Benzaldehyd mit Natrium entsteht Stilben neben anderen Verbindungen (WILLIAMS, *Chem. N.* **15**, 244; *J.* **1867**, 672). Benzaldehyd liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser oder wäßr. Alkohol Benzylalkohol (FRIEDEL, *C. r.* **55**, 54; *J.* **1862**, 263; FITTIG, AMMANN, *A.* **168**, 70), Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (FI., A., *A.* **168**, 70; vgl. CHURCH, *A.* **128**, 301; CLAUS, *A.* **137**, 92). Einw. von Natriumamalgam auf trocknen Benzaldehyd s. S. 182. Einw. von Magnesiumamalgam s. S. 182. Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Zink und alkoh. Salzsäure entsteht Hydrobenzoin (ZININ, *A.* **123**, 125). Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 20 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) auf 275—280° (BERTHELOT, *Bl.* [2] **9**, 98; *A. ch.* [4] **20**, 493; *J.* **1867**, 346) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—140° (GRAEBE, *B.* **8**, 1055) entsteht als Hauptprodukt Toluol.

Halogenierung. Beim Einleiten von trocknem Chlor in Benzaldehyd entsteht Benzoylchlorid (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 262; GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 362); läßt man das durch Chlorierung des Benzaldehyds erhaltene Gemisch von Benzoylchlorid und unverändertem Benzaldehyd längere Zeit stehen, so erhält man [α-Chlor-benzyl]-benzoat $C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_5$ (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 489; vgl. SCHIFF, *A.* **154**, 346 Anm.; CLAISEN, *B.* **14**, 2475). Zur Chlorierung von Benzaldehyd in Gegenwart wasserentziehender Mittel wie $ZnCl_2$ vgl.: MÜLLER, D. R. P. 30329, 33064; *Frdl.* **1**, 143, 146; ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 62. Einw. von Chlor auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 190. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Schwefelchlorür im geschlossenen Rohr auf 150° werden Benzoylchlorid, freier Schwefel und Chlorwasserstoff gebildet (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2548). Beim Behandeln von Benzaldehyd mit Antimonpentachlorid und Jod entstehen o-Chlor-benzaldehyd, m-Chlorbenzaldehyd, 2.5-Dichlor-benzaldehyd, 3.4-Dichlor-benzaldehyd und Hexachlorbenzol (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875; *A.* **296**, 62). Durch Einw. von Brom auf Benzaldehyd entsteht [α-Brom-benzyl]-benzoat (CL., *B.* **14**, 2475; vgl. WÖ., LIE., *A.* **3**, 266). Geschwindigkeit dieser Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln: HERZ, DICK, *B.* **41**, 2645.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren. Benzaldehyd verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einem bräunlichen Öl, das sich in der Wärme in seine Komponenten

spaltet (SCHIFF, *A.* **154**, 346 Anm.). Beim Stehenlassen des mit Chlorwasserstoff gesättigten Benzaldehyds entsteht kein Benzalchlorid (VORLÄNDER, *A.* **341**, 24). Einw. von Salzsäure auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 190. Beim Sättigen von Benzaldehyd mit Bromwasserstoff bei -19^0 entsteht Benzaldehydhydrobromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot OH$ (S. 212) (V., *A.* **341**, 18). Sättigt man mit Bromwasserstoff bei 0^0 und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man Benzalbromid (V., *A.* **341**, 23). Jodwasserstoff verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Benzaldehyd unter Bildung der Verbindung $C_{21}H_{18}OI_4$ (S. 206) (GEUTHER, CARTMELL, *A.* **112**, 20). Reduktion von Benzaldehyd durch Jodwasserstoffsäure s. S. 180.

Einwirkung von Salpetersäure. Beim Vermischen von Benzaldehyd mit 100%iger Salpetersäure entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CHO + HNO_3$ (S. 205) (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 164; *C.* **1909** I, 1760). Oxydation von Benzaldehyd durch Salpetersäure s. S. 180. Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzaldehyd bildet sich als Hauptprodukt m-Nitrobenzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* **79**, 260); daneben entsteht o-Nitro-benzaldehyd (RUDOLPH, *B.* **13**, 310; FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **14**, 2801; vgl. FITTICA, *B.* **10**, 1631). LIPPMANN und HAWLICZEK (*B.* **9**, 1463) erhielten bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Benzaldehyd neben m-Nitro-benzaldehyd die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NO_2$ (?) (Syst. No. 934), die aber FR., HEN. und COHEN, CALVERT (*Soc.* **71**, 1056) nicht erhalten konnten.

Einwirkung von Schwefel und von anorganischen Schwefelverbindungen. Bei 36-stdg. Erhitzen von 3 Tln. Benzaldehyd mit 1 Tl. Schwefel im geschlossenen Rohr auf 180^0 entstehen Stilben und Benzoesäure (BARBAGLIA, MARQUARDT, *G.* **21** I, 198, 202). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf die alkoh. Lösung von Benzaldehyd entsteht der amorphe polymere Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_x$ (S. 266—267) (KLINGER, *B.* **9**, 1895; **15**, 861; vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1436, 1440). Bei Einw. von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure entstehen α- und β-Trithiobenzaldehyd

$C_6H_5 \cdot CH$——S——$CH \cdot C_6H_5$
$S \cdot CH(C_6H_5) \cdot S$ (Syst. No. 2952) (BAU., F., *B.* **22**, 2604; **24**, 1435). Bei der

Einw. von Wasserstoffpersulfid auf eine Lösung von Benzaldehyd in CS_2, Chloroform oder Benzol entsteht die Verbindung $2C_6H_5 \cdot CHO + H_2S_3$ (S. 205) (BRUNNER, VUILLEUMIER, *C.* **1908** II, 588). Mit Wasserstoffpersulfid in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man ein harzartiges Kondensationsprodukt, das mit alkoh. Alkali das Alkalisalz der Dithiobenzoesäure liefert (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). Einw. von Schwefelammonium auf Benzaldehyd und von Stickstoffsulfid auf Benzaldehyd s. S. 182. Einw. von Schwefelchlorür auf Benzaldehyd s. S. 180. Benzaldehyd verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu den Alkalisalzen der benzaldehydschwefligen Säure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ (S. 211) (BERTAGNINI, *A.* **85**, 183). Bei der Einw. von $SOCl_2$ entsteht Benzalchlorid (LOTH, MICHAELIS, *B.* **27**, 2548; HÖRING, BAUM, *B.* **41**, 1918). Beim Vermischen von 4 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. hydroschwefligsaurem Alkali $Me_2S_2O_4$ erhält man Verbindungen, die in der Kälte nicht reduzierend wirken, aber in der Wärme Hydrosulfit regenerieren (Höchster Farbw., D. R. P. 165280; *C.* **1905** II, 1752). Bei der Einw. einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. hydroschwefligsaurem Natrium auf 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd entsteht das Mononatriumsalz der Benzaldehydsulfoxylsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot S \cdot OH$ (S. 210) (BAZLEN, *B.* **38**, 1066; **42**, 4634; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180529; *C.* **1907** I, 682). Gibt man Benzaldehyd tropfenweise zu Schwefeltrioxyd (ENGELHARDT, *Z.* **1864**, 44; *J.* **1864**, 350), oder trägt ihn tropfenweise in rauchende Schwefelsäure bei höchstens 50^0 ein (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 150), so entsteht Benzaldehyd-sulfonsäure-(3). Einw. von Schwefelsäure auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 190.

Einwirkung von anorganischen Phosphorverbindungen. Beim Einleiten von PH_3 und HCl in eine äther. Lösung von Benzaldehyd entsteht die Verbindung $4C_6H_5 \cdot CHO + PH_3$ (S. 205) (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 332). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit PH_4I im geschlossenen Rohr auf 100^0 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser entstehen Benzylphosphinsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ (Syst. No. 2289), Dibenzylphosphinigsäure $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$ (Syst. No. 2276) und Tribenzylphosphinoxyd $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3PO$ (Syst. No. 2272) (LITTHAUER, *B.* **22**, 2144). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit unterphosphoriger Säure im Wasserbade werden [α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PHO \cdot OH$ (S. 232) und bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $[C_6H_5 \cdot CH(OH)]_2 PO \cdot OH$ (S. 232) gebildet (VILLE, *C. r.* **107**, 660; *Bl.* [2] **50**, 604; *A. ch.* [6] **23**, 291, 305; MARIE, *A. ch.* [8] **3**, 409). Bei längerem Erhitzen von phosphoriger Säure mit überschüssigem Benzaldehyd auf $100-110^0$ entsteht [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$ (S. 233) (MA., *C. r.* **135**, 1119; *A. ch.* [8] **3**, 409). Auch durch Einw. von PCl_3 auf Benzaldehyd und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure (FOSSEK, *M.* **7**, 34). Benzaldehyd liefert mit Orthophosphorsäure eine krystallinische Doppelverbindung $C_6H_5 \cdot CHO + H_3PO_4$ (S. 205) (RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 367; RAI., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Bei der Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Benzaldehyd

unter Kühlung erfolgt die Bildung eines Harzes, welches beim Schmelzen mit Ätzkali Benzoesäure und p-Oxy-benzoesäure liefert (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **139**, 86). Bei der Einw. von PCl_5 auf Benzaldehyd entsteht Benzalchlorid (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 329; *A.* **70**, 39). Bei der Einw. von PBr_5 entsteht Benzalbromid (MICHAELSON, LIPPMANN, *C. r.* **60**, 721; *Bl.* [2] **4**, 251; CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 389).

Einwirkung von Alkalien. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in konz. wäßr. Lösung auf 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd entstehen Benzylalkohol und benzoesaures Natrium; wendet man überschüssigen Benzaldehyd an, so erhält man neben diesen Verbindungen Benzoesäurebenzylester (KOHN, TRANTOM, *Soc.* **75**, 1158, 1160). Auch bei der Einw. von Natriumhydroxyd in Benzol unter Wasserausschluß entsteht Benzoesäurebenzylester, neben Benzylalkohol und Natriumbenzoat (K., T., *Soc.* **75**, 1159). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumhydroxyd in wäßr.-alkoh. Lösung: POMERANZ, *M.* **21**, 391. Einw. von Natriummethylat s. S. 184. Durch konz. wäßr. (R. MEYER, *B.* **14**, 2394) oder alkoh. Kaliumhydroxyd (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 254; CANNIZZARO, *A.* **88**, 129; LIST, LIMPRICHT, *A.* **90**, 208) wird Benzaldehyd in benzoesaures Kalium und Benzylalkohol übergeführt. Die CANNIZZAROsche Reaktion (Umwandlung in Benzylalkohol und Benzoesäure) erfolgt quantitativ durch Vermischen von Benzaldehyd mit überschüssigem fein gepulvertem Ätzkali (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902 I**, 1212). Tropft man Benzaldehyd auf geschmolzen gewesenes und gepulvertes, auf 180° erhitztes Kali, so wird Wasserstoff entwickelt (NEF, *A.* **298**, 302; vgl. WÖ., L., *A.* **3**, 253). Einw. von Kalilauge auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 189. Bei mehrtägigem Erhitzen von trocknem Benzaldehyd mit Natriumamalgam im CO_2-Strom, im Wasserbad, erhielt ALEXEJEW (*A.* **129**, 348) Natriumbenzoat und ein Öl vom Siedepunkt 314°, welches beim Kochen mit Ätzkali Benzoesäure lieferte und wohl als Benzoesäurebenzylester anzusehen ist. Reduktion von Benzaldehyd durch Natriumamalgam s. S. 180. Bei der Einw. von Magnesiumamalgam entstehen Magnesiumbenzoat, Benzylbenzoat und etwas Isohydrobenzoin (KLING, ROY, *C. r.* **144**, 1113; *Bl.* [4] **1**, 699).

Einwirkung von Ammoniak, anorganischen Ammoniumsalzen, Natriumamid, Magnesiumnitrid, Schwefelammonium und Stickstoffsulfid. Benzaldehyd liefert in wenig Alkohol mit konz. wäßr. Ammoniak bei 0° Bis-[α-oxy-benzyl]-amin $[C_6H_5\cdot CH(OH)]_2NH$ (FRANCIS, *B.* **42**, 2216). Beim Stehenlassen von Benzaldehyd mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Erwärmen entsteht Hydrobenzamid $[C_6H_5\cdot CH:N]_2CH\cdot C_6H_5$ (S. 215) (LAURENT, *A. ch.* [2] **62**, 24; *A.* **21**, 131; ROCHLEDER, *A.* **41**, 89; vgl. BORODINE, *A.* **110**, 81). Ältere Literatur über die Einw. von Ammoniak auf Benzaldehyd (Bildung von „Azobenzoilid“ und „Dibenzoylimid“): LAU., *A. ch.* [3] **1**, 304; *A.* **38**, 331; ROBSON, *Soc.* **4**, 225; *A.* **81**, 123. Einw. von Ammoniak auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 189. Durch 48-stdg. Stehenlassen einer mit Ammoniak gesättigten alkoh. Lösung von Benzaldehyd, Kochen des Reaktionsproduktes (vgl. BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 295) mit Wasser bis alles NH_3 und der größte Teil des Alkohols abdestilliert ist, Sättigen der noch heißen Flüssigkeit mit Salzsäure, Abgießen der heißen Flüssigkeit vom Ausgeschiedenen, Extraktion des Ausgeschiedenen mit mehr siedendem Wasser und Versetzen der vereinigten noch warmen Flüssigkeiten mit Ammoniak erhielt LAURENT (*C. r.* **19**, 353; *Berz. Jahresber.* **25**, 538) Amarin (2.4.5-Triphenyl-glyoxalin-dihydrid) (Syst. No. 3491). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit pulverisiertem Salmiak auf 180—185° entsteht das Hydrochlorid des Amarins (DELÉPINE, *C. r.* **127**, 623). Bei mehrstündigem Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumacetat entsteht die Verbindung $C_{42}H_{37}O_2N_3$ (S. 214) (PINNER, *B.* **22**, 1598). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge Natriumamid auf Benzaldehyd in Äther werden Benzylalkohol, Benzamid und NH_3 gebildet (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **16**, 152). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Magnesiumnitrid im geschlossenen Rohr auf 240° erhält man Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) (SNAPE, BROOKE, *Soc.* **71**, 527, 532). Bei der Einw. von Schwefelammonium auf die alkoh. Lösung von Benzaldehyd entsteht der amorphe polymere Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_x$ (Syst. No. 637) (LAU., *A. ch.* [3] **1**, 292; *A.* **38**, 320; vgl. ROCHLEDER, *A.* **37**, 348; BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1436); daneben erhält man geringe Mengen Thiobenzaldin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH—NH—CH\cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ S\cdot CH(C_6H_5)\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 4409) (LAU., *A. ch.* [3] **36**, 343; BAU., F., *B.* **24**, 1438; vgl. LAU., *A. ch.* [3] **1**, 295; *A.* **38**, 323); dieses entsteht in größerer Menge beim Stehenlassen von Benzaldehyd mit Schwefelammonium oder beim Stehenlassen einer äther. Lösung von Benzaldehyd mit Schwefelammonium (LAU., *A. ch.* [3] **1**, 295; *A.* **38**, 324). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit gelbem Schwefelammonium auf 230° entstehen Benzamid und benzoesaures Ammoniak (WILLGERODT, *B.* **21**, 535). Einw. von Schwefelammonium auf blausäurehaltigen Benzaldehyd s. S. 190. Benzaldehyd reagiert beim Erhitzen mit Stickstoffsulfid unter Bildung von Kyaphenin (2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin) (Syst. No. 3818) und Lophin (2.4.5-Triphenyl-glyoxalin) (Syst. No. 3492) (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 261).

Einwirkung von Hydroxylamin, Hydroxylaminderivaten und Hydrazin. Benzaldehyd gibt mit freiem Hydroxylamin Benz-anti-aldoxim (S. 218) (PETRACZEK, *B.* **15**, 2785; **16**, 824; BECKMANN, *B.* **23**, 1684), mit salzsaurem Hydroxylamin salzsaures Benz-syn-aldoxim (S. 221) (BECKMANN, *A.* **365**, 202). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit einer wäßr. Lösung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium auf 50—60° entsteht Benzhydroxamsäure (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 28; ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165; *G.* **33** II, 240). Durch Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Alkali werden Benzhydroxamsäure und Benzolsulfinsäure gebildet (RIMINI, *G.* **31** II, 86; *R. A. L.* [5] **10** I, 356). Beim Eintragen von Benzaldehyd in überschüssiges Hydrazinhydrat entsteht Benzalhydrazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH_2$ (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 535, 537). Beim Schütteln von Benzaldehyd mit sauren oder alkalischen Hydrazinlösungen entsteht Benzaldazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 44).

Einwirkung von Metallsalzen. Benzaldehyd liefert mit einer äther. Lösung von $MgBr_2 + (C_2H_5)_2O$ (Bd. I, S. 322) die Verbindung $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot MgBr$ (?) (S. 209) (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3265). Mit $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (Bd. I, S. 322) wurde die Verbindung $3C_6H_5 \cdot CHO + MgBr_2$ (S. 205), mit $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$ die Verbindung $6C_6H_5 \cdot CHO + MgI_2$ (S. 205) erhalten (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1838; Ж. **38**, 1318; *C.* **1907** I, 1742; *Z. a. Ch.* **53**, 26). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Thoriumchlorid $ThCl_4$ scheint eine Verbindung $(C_6H_5 \cdot CO)_2ThCl_2$ zu entstehen (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 450).

Beispiele für Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen-, Nitro- und Azido-Derivaten. Benzaldehyd vereinigt sich mit Trimethyläthylen unter dem Einfluß des Lichtes zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH(CH_3) \cdot C}(CH_3)_2$ (Brücke O zwischen CH und C) oder $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH} \cdot CH_3$ (Brücke O zwischen CH und CH) (Syst. No. 2366) (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 341). 3 Mol.-Gew. Benzaldehyd reagieren mit 1 Mol.-Gew. Cyclopentadien in Gegenwart von Natriumäthylatlösung unter Bildung von ω-Phenyl-2.3-bis-[α-oxy-benzyl]-fulven (Bd. VI, S. 1059) (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 13). Benzaldehyd kondensiert sich mit Benzol beim Erhitzen mit Zinkchlorid im geschlossenen Gefäß auf 250—270° zu Triphenylmethan (GRIEPENTROG, *B.* **19**, 1877; *A.* **242**, 329). Eine solche Kondensation gelingt nicht mit Benzaldehyd, Benzol und Schwefelsäure (TSCHACHER, *B.* **19**, 2463). Bei 3—4-tägigem Schütteln von Benzaldehyd mit Toluol und konz. Schwefelsäure entsteht Phenyl-di-p-tolyl-methan (KLIEGL, *B.* **38**, 85). Einw. von Toluol in Gegenwart von $ZnCl_2$: GR., *B.* **19**, 1877; *A.* **242**, 332. Bringt man Benzaldehyd und Inden mit Natriumäthylatlösung oder mit Alkohol und Kali zusammen, so entstehen 1-[α-Oxy-benzyl]-3-benzal-inden und 3-Benzal-inden (MARCKWALD, *B.* **28**, 1503; THIELE, *B.* **33**, 3395, 3396, 3398; WEGER, BILLMANN, *B.* **36**, 641; TH., BÜHNER, *A.* **347**, 258). Mit Fluoren erfolgt in Gegenwart von Natriumäthylatlösung Kondensation zu 9-Benzal-fluoren (TH., *B.* **33**, 852; TH., HENLE, *A.* **347**, 296).

Bei der Einw. von Chloroform auf Benzaldehyd in äther. Lösung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd erhält man Trichlormethyl-phenyl-carbinol (JOZITSCH, Ж. **29**, 98; *C.* **1897** I, 1013). Bei der Einw. von Äthyljodid und Ag_2O auf Benzaldehyd entsteht Benzoesäureäthylester (LANDER, *Soc.* **77**, 746). Mit Brombenzol und Natrium in Äther entstehen Benzoesäure und Triphenylcarbinol (FREY, *B.* **28**, 2520). Über Einw. von Jodobenzol auf Benzaldehyd unter Belichtung s. S. 180.

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von Zinkchlorid im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht ω-Nitro-styrol (PRIEBS, *A.* **225**, 321). Kondensiert man Benzaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von methylalkoholischem Kali (THIELE, *B.* **32**, 1293) oder Natriummethylatlösung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 41) oder Natriumäthylatlösung (HOLLEMAN, *R.* **23**, 290) unter Kühlung, so entsteht das Alkalisalz des β-Nitro-α-phenyl-äthylalkohols $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:NO \cdot OMe$, welches durch Essigsäure in β-Nitro-α-phenyl-äthylalkohol (Ho., *R.* **23**, 298), durch verd. Schwefelsäure (TH., *B.* **32**, 1293; TH., HAECKEL, *A.* **325**, 2, 7; Ho., *R.* **23**, 290) oder durch $ZnCl_2$ + Eisessig (BOU., WA., *C. r.* **135**, 41) in ω-Nitro-styrol übergeführt werden kann. Die Kondensation mit Nitromethan zu ω-Nitro-styrol erfolgt leicht in Gegenwart von organischen Basen (Amylamin usw.) (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4504). Mit Nitroäthan erfolgt in Gegenwart von Zinkchlorid im geschlossenen Rohr bei 130—140° (PRIEBS, *A.* **225**, 353) oder in Gegenwart von Äthylamin oder Amylamin (KN., WA., *B.* **37**, 4507) Kondensation zu β-Nitro-α-phenyl-α-propylen. Bei der Einw. des Lichtes auf Gemische von Nitrobenzol und Benzaldehyd entstehen Benzoesäure, N-Benzoyl-phenylhydroxylamin, O.N-Dibenzoyl-phenylhydroxylamin, N-Benzoyl-o-amino-phenol, O.N-Dibenzoyl-p-amino-phenol, Benzanilid, Azoxybenzol und o-Oxy-azobenzol (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** I, 265; *G.* **36** II, 191; *B.* **38**, 1176). Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus Benzaldehyd und Nitrobenzol, gelöst in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, entsteht N-Phenyl-isobenzaldoxim (Syst.

No. 4194) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3040; D. R. P. 96564; *C.* **1898** II, 80); analog entstehen aus o- oder m- oder p-Nitro-toluol die N-Tolyl-isobenzaldoxime (GA.).

Benzaldehyd gibt mit Diazomethan in Äther Acetophenon (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 482).

Beispiele für Einwirkung von Oxyverbindungen sowie deren Derivaten und Schwefelanalogen. Benzaldehyd wird durch 48-stdg. Erhitzen mit 1%iger methylalkoh. Salzsäure auf 100° in Benzaldehyd-dimethylacetal (S. 209) übergeführt (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 549). Beim Erwärmen mit Natriummethylat entsteht ein Niederschlag $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)(ONa)(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)$ (?), der bei der Behandlung mit Wasser in NaOH, Benzoesäure und Benzylalkohol, bei der Behandlung mit Eisessig in Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol und Natriumacetat zerlegt wird (CLAISEN, *B.* **20**, 646). Beim Leiten von HCl in ein Gemisch von Benzaldehyd und überschüssigem Methylmercaptan wird Benzaldehyd-dimethylmercaptal gebildet (BONGARTZ, *B.* **21**, 487). Über Einw. von Licht auf eine Lösung von Benzaldehyd in Äthylalkohol s. S. 179. Benzaldehyd läßt sich durch 1%ige äthylalkoholische Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur (E. F., G., *B.* **31**, 548), mit besserer Ausbeute bei 100° (E. F., G., *B.* **30**, 3057) in Benzaldehyd-diäthylacetal überführen. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit absol. Alkohol in Gegenwart von etwas HCN auf 190—200° wird Benzoesäureäthylester (wahrscheinlich neben Benzylalkohol) gebildet (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 194). Die Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd führt hauptsächlich zu Benzoesäurebenzylester, daneben entstehen Benzylalkohol und Benzoesäureäthylester (TISCHTSCHENKO, Ж. **38**, 394; *C.* **1906** II, 1309). Beim Leiten von HCl in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan entsteht Benzaldehyd-diäthylmercaptal (BAUMANN, *B.* **18**, 885). Beim Erhitzen von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol in 20 g Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Salzsäure entstand eine Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$ (S. 206) (MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 130; MI., *J. pr.* [2] **57**, 335; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 26, 281; MI., *Am.* **5**, 347; vgl. ferner LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1172). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von mäßig verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man 4.4'-Dioxy-triphenylmethan (RUSSANOW, *B.* **22**, 1944; vgl. MI., *J. pr.* [2] **57**, 334). In analoger Weise erfolgt in Eisessiglösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 0° Kondensation mit 2 Mol.-Gew. Anisol zum Dimethyläther des 4.4'-Dioxy-triphenylmethans (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1200; FEUERSTEIN, LIPP, *B.* **35**, 3253), mit 2 Mol.-Gew. Methyl-o-tolyl-äther zum Dimethyläther des 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethans, mit 2 Mol.-Gew. p-Kresol zu 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan, mit 2 Mol.-Gew. Methyl-p-tolyl-äther zum Dimethyläther des 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethans (FEU., LIPP, *B.* **35**, 3254, 3256). Einw. von Phenoxyaceton s. S. 188. Benzaldehyd liefert mit Thiophenol ein Diphenylmercaptal, welches bei der Oxydation Benzal-bis-phenylsulfon gibt (LAVES, *B.* **25**, 356). Über Einw. von Licht auf eine Lösung von Benzaldehyd in Benzylalkohol s. S. 179. Beim Erwärmen mit wenig einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol wandelt sich Benzaldehyd glatt in Benzylbenzoat um (CL., *B.* **20**, 649). Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzylmercaptan entsteht α-Oxy-dibenzylsulfid $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3810). Mit 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan in Gegenwart von Salzsäure erhält man Benzaldehyd-dibenzylmercaptal (FR., JUNIUS, *B.* **28**, 1111). Mit Dibenzylsulfoxyd in Gegenwart von konz. Alkali entsteht in geringer Menge die Verbindung $C_{21}H_{18}OS$ (S. 206) (FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 544). Kondensation von Benzaldehyd mit α-Naphthol: CL., *B.* **19**, 3317. Über gleichzeitige Einw. von α-Naphthol und Anilin s. S. 199. Beim Vermischen der Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Thio-α-naphthol in Ligroin erhält man [α-Oxy-benzyl]-α-naphthyl-sulfid (S. 267); leitet man HCl in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thio-α-naphthol ein, so wird Benzaldehyd-di-α-naphthyl-mercaptal gebildet (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 986). Läßt man eine mit wenig rauchender Salzsäure versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. β-Naphthol in Eisessig bei 0° stehen, so kann man zunächst Benzaldehyd-di-β-naphthyl-acetal fassen (CL., *B.* **19**, 3317; *A.* **237**, 269). Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. β-Naphthol in Eisessig bei Gegenwart von etwas rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Phenyl-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan $C_6H_5\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)_2$ (HEWITT, TURNER, *B.* **34**, 203). Erwärmt man das Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 2 Mol.-Gew. β-Naphthol und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 200° oder in Gegenwart von etwas rauchender Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, so erhält man ms-Phenyl-dinaphthopyran $C_6H_5\cdot CH{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$ (Syst. No. 2377) (CL., *B.* **19**, 3318; *A.* **237**, 265; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 281; TRZCIŃSKI, *B.* **16**, 2839; **17**, 499). Über ein beim Erhitzen von Benzaldehyd mit β-Naphthol und konz. Schwefelsäure auf 200—220° entstehendes Kondensationsprodukt („Melinointrisulfonsäure") vgl.: TRZ., *B.* **16**, 2838; **17**, 499; CL., *B.* **19**, 3318 Anm. Bei der Einw. von NH_3 auf eine alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. β-Naphthol entsteht 1-[α-Benzalamino-benzyl]-naphthol-(2) $C_6H_5\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1862) (BETTI, *G.* **30** II, 312; vgl. BE., *G.* **33** I, 19). Über gleichzeitige Einw. von

β-Naphthol und Aminen auf Benzaldehyd s. S. 199. Beim Vermischen der Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Thio-β-naphthol in Ligroin erhält man [α-Oxy-benzyl]-β-naphthyl-sulfid (S. 267); beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thio-β-naphthol wird Benzaldehyd-di-β-naphthyl-mercaptal gebildet (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 987). Benzaldehyd kondensiert sich mit Trimethylenglykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 0° zu Benzaltrimethylenglykol $C_6H_5 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH_2}{O \cdot CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 2672) (E. FISCHER, *B.* **27**, 1537). Analog erhält man mit Trimethylendimercaptan die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{S \cdot CH_2}{S \cdot CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 2672) (AUTENRIETH, WOLFF, *B.* **32**, 1383). Benzaldehyd reagiert selbst bei längerem Erhitzen nicht mit Resorcin; versetzt man jedoch die Lösung von 1 Tl. Benzaldehyd und 1 Tl. Resorcin in 3 Tln. Alkohol mit einem Tropfen Salzsäure, so entstehen schon bei gewöhnlicher Temperatur zwei Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4$ (S. 206) (MICHAEL, *Am.* **5**, 340; MI., RYDER, *B.* **19**, 1388; vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1178). Erwärmt man eine Lösung von 50 g Hydrochinon in 200 ccm 95%igem Alkohol mit 24 g Benzaldehyd und 50 ccm konz. Salzsäure durch 4—5 Stdn. im Wasserbade, so erhält man 2.5.2'.5'-Tetraoxy-triphenylmethan (SCHORYGIN, Ж. **39**, 1099; *C.* **1908** I, 823). Setzt man zu einer Lösung von 10 g Hdyrochinon in 100 ccm Wasser 15 ccm konz. Schwefelsäure und fügt unter Erwärmung im Wasserbade allmählich Benzaldehyd hinzu, so entsteht 2.7-Dioxy-9-phenyl-xanthen $HO \cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{O}>C_6H_3 \cdot OH$ (Syst. No. 2409) (R. MEYER, WITTE, *B.* **41**, 2453). Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. 1.4-Dioxy-naphthalin in Eisessig entstehen je nach den Versuchsbedingungen eine Verbindung $C_{27}H_{19}O_4Cl$ (S. 207) und eine Verbindung $C_{27}H_{18}O_4$ (S. 207) (WURGAFT, *J. pr.* [2] **49**, 551). Bei der Einw. von HCl auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Glycerin bei 0° entsteht Benzalglycerin $C_6H_5 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_3H_5 \cdot OH$ (Syst. No. 2695) (E. FISCHER, *B.* **27**, 1536; vgl. HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* **136**, 127). Ähnliche Mono- und Polybenzalverbindungen entstehen auch mit anderen mehrwertigen Alkoholen; so z. B. erhält man in Gegenwart von HCl mit Sorbit Benzalsorbit (Syst. No. 2735), Dibenzalsorbit (Syst. No. 3009) (MEUNIER, *A. ch.* [6] **22**, 424, 427) und Tribenzalsorbit (Syst. No. 3031) (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **19**, 8 Anm., 178). Benzaldehyd reagiert mit Pyrogallol in alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure unter Bildung der Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$ (S. 207) (MICHAEL, RYDER, *B.* **19**, 1389; *Am.* **9**, 131; LIE., LIN., *B.* **37**, 1172, 1178; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 25, 280; K. HOFMANN, *B.* **26**, 1140). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Oxyhydrochinon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure im Wasserbade erfolgt Kondensation zu 2.6.7-Trioxy-9-phenyl-fluoron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2560) (LIE., LIN., *B.* **37**, 1173, 1178). Kondensation mit Phloroglucin: MI., RY., *Am.* **9**, 132; LIE., LIN., *B.* **37**, 1172, 1179.

[Formel: C_6H_5; HO, C, OH, OH, O, O]

Beispiele für die Einwirkung von Oxoverbindungen, Oxy-oxo-verbindungen, sowie deren Derivaten. Benzaldehyd liefert mit Acetaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff (CHIOZZA, *A.* **97**, 351) oder von verd. Natronlauge (PEINE, *B.* **17**, 2117) Zimtaldehyd. Beim Schütteln von Benzaldehyd mit Propionaldehyd in Gegenwart von konz. Pottaschelösung entsteht β-Oxy-α-methyl-hydrozimtaldehyd $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ (HACKHOFER, *M.* **22**, 95). Läßt man eine mit Wasser verdünnte alkoh. Lösung von Benzaldehyd mit Propionaldehyd und Natronlauge stehen, so erhält man α-Methyl-zimtaldehyd (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 526). Letzterer entsteht auch, neben Benzoesäure, beim Schütteln von Benzaldehyd mit Propionaldehyd und 7%igem alkoh. Kali (HACK., *M.* **22**, 98). Mit Isobutyraldehyd erfolgt in Gegenwart von alkoh. Kali Kondensation zu β.β-Dimethyl-α-phenyl-trimethylenglykol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (SWOBODA, FOSSEK, *M.* **11**, 389; vgl. REIK, *M.* **18**, 598). Läßt man 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd auf 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von konz. wäßr. Pottaschelösung oder von festem Kaliumhydroxyd einwirken, so wird die Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ (S. 207) gebildet (STRITAR, *M.* **20**, 618). Bei der Einw. von Benzaldehyd und Isovaleraldehyd auf β-Naphthol in Gegenwart von alkoh. Ammoniak entsteht Isobutyl-phenyl-naphthometoxazin-dihydrid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4201) (BETTI, *G.* **33** I, 22). Benzaldehyd liefert mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von verd. Natronlauge Benzalaceton und in geringeren Mengen Dibenzalaceton (CLAISEN, *B.* **14**, 2470; CLAI., PONDER, *A.* **223**, 139; vgl. SCHMIDT, *B.* **14**, 1460); wendet man überschüssiges Benzaldehyd an und arbeitet in wäßr.-alkoh. Lösung, so erhält man als Hauptprodukt Dibenzalaceton (CLAI., PO., *A.* **223**, 141). In Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht, gleichwie ob man 1 oder 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Aceton anwendet, nur Dibenzalaceton (CLAI., CLAPARÈDE, *B.* **14**, 350). Dibenzalaceton entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf das

[Formel: C_4H_9; CH, NH, O, $CH \cdot C_6H_5$]

Gemisch von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. Aceton und Eisessig unter Kühlung (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 2460). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Aceton und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr wird Benzalaceton gebildet (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 2462). Letzteres entsteht auch beim Erhitzen gleicher Teile Benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von salzsaurem Piperidin auf 150—160° (KNOEVENAGEL, D. R. P. 161171; *C.* **1905 II**, 180). Nach LIPPMANN, FRITSCH (*B.* **38**, 1626) entsteht aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. Aceton und Chlorzink im geschlossenen Rohr bei 140° „Stilbenaceton" $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-CH_2 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C-CH_2 \end{matrix}\!\!>CO$ (?) (Syst. No. 655), bei 200° „Tristilbenacetonanhydrid" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 665).

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-CH_2 \\ | \\ C_6H_5\cdot C-CH_2 \end{matrix}\!\!>C:C-CO-C:C<\!\!\begin{matrix} CH_2-C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ CH_2-C\cdot C_6H_5 \end{matrix} \quad (?)$$
$$\text{mit } C(\text{links}) \text{ und } C(\text{rechts}) \text{ verbunden über } C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5$$

Mit Methyl-äthyl-keton entstehen in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge Äthyl-styryl-keton $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ und zwei Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$, wahrscheinlich stereoisomere 3-Methyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyrone (Syst. No. 2467) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1488; vgl. HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 968). In Gegenwart von Chlorwasserstoff kondensiert sich Benzaldehyd mit Methyl-äthyl-keton zu α-Methyl-α-benzal-aceton $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (HA., MÜ., *B.* **35**, 970). 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd reagiert mit 1 Mol.-Gew. Diäthylketon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kalilauge unter Bildung von α-Benzal-diäthylketon $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$; daneben entsteht 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1352; VO., *A.* **294**, 296). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Diäthylketon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kalilauge wurden 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron (VO., HO., *B.* **29**, 1352) und 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (JAPP, MAI., *Soc.* **85**, 1483) erhalten. Mit Methyl-propylketon erhält man in Gegenwart von wäßr. Natronlauge Propyl-styryl-keton, in Gegenwart von Chlorwasserstoff Methyl-[α-benzal-propyl]-keton (HA., BROMBERGER, *B.* **35**, 3089). VORLÄNDER (*B.* **30**, 2267) erhielt aus Benzaldehyd und Methyl-propyl-keton in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 197°. Mit Dipropylketon entstehen in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge α-Benzal-dipropylketon $C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ und 3.5-Diäthyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron (VO., *B.* **30**, 2262). Mit Pinakolin erhält man in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge Benzalpinakolin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (VO., KALKOW, *B.* **30**, 2269). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd auf 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von HCl entsteht Benzalmesityloxyd $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 351). Läßt man 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge stehen, so bildet sich ein amorphes, bei 100—110° schmelzendes Kondensationsprodukt (VO., *B.* **30**, 2267). Benzaldehyd reagiert mit Phoron $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 352). In Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge vereinigen sich 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Phoron zu einer amorphen Verbindung (VO., *B.* **30**, 2267).

Aus Benzaldehyd und Cyclopentanon entstehen in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge 1-Benzal-cyclopentanon-(2) und 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1837, 1838). Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit überschüssigem Cyclohexanon in äußerst verd., wäßr.-alkal. Lösung bilden sich 1-[α-Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) und 1.3-Bis-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). In Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge oder Natriumäthylat liefert Benzaldehyd mit Cyclohexanon 1-Benzal-cyclohexanon-(2) (WA., *B.* **40**, 71) und 1.3-Dibenzal-cyclohexanon-(2) (VO., HO., *B.* **29**, 1840; PETRENKO-KRITSCHENKO, ARZYBASCHEW, Ж. **28**, 695; *B.* **29**, 2052). 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd kondensieren sich mit 1 Mol.-Gew. Cycloheptanon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Alkalilauge (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263) oder von Natriumäthylat (WA., *B.* **29**, 1600) zu 1.3-Dibenzal-cycloheptanon-(2). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzaldehyd und Tetrahydrocarvon (S. 36) entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{28}O_2$ (S. 207) (WA., *A.* **305**, 266, 275). Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Carvenon (S. 78) und Erhitzen des chlorhaltigen Produktes $C_{24}H_{27}O_2Cl$ im Vakuum erhält man die Verbindung $C_{24}H_{26}O_2$ (S. 207) (WA., *A.* **305**, 270, 275). Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Eucarvon (S. 151) in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entstehen Benzaleucarvon $(CH_3)_2C<\!\!\begin{matrix} C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \\ CH:CH\text{———————}CH \end{matrix}$ (Syst. No. 653) und die Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ (S. 207) (WA., LÖHR, *C.* **1898** I, 573; *A.* **305**, 242; WA., *A.* **305**, 274). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetophenon und Erwärmen des chlorhaltigen Reaktionsproduktes im Wasserbade entsteht Benzalacetophenon $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 2463). Auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu einem mit Eisessig verd. Gemisch von Benzaldehyd und Acetophenon, oder Erhitzen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° erhält man Benzal-

acetophenon (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 2464). Letzteres entsteht auch, wenn man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon in Gegenwart einer Natriummethylatlösung (CLAI., *B.* **20**, 657), oder wäßr.-alkoh. Natronlauge (CLAI., PONDER, *A.* **223**, 148; v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 1492) kondensiert. Erwärmt man 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 3 Mol.-Gew. Acetophenon in alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Natronlauge durch längere Zeit auf 40—50°, so bildet sich vorwiegend Dibenzaltriacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 198° (Syst. No. 713); erwärmt man dasselbe Gemisch im kochenden Wasserbade, so erhält man das stereoisomere Dibenzaltriacetophenon vom Schmelzpunkt 256° (Syst. No. 713) (Ko., Ro., *B.* **29**, 1490). Erwärmt man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 3 Mol.-Gew. Acetophenon in alkoh. Lösung in Gegenwart konz. Natronlauge kurze Zeit im kochenden Wasserbade, so bildet sich vorwiegend Benzaldiacetophenon $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Ko., Ro., *B.* **29**, 1491, 1493). Aus Benzaldehyd und Äthyl-phenyl-keton entstehen in Gegenwart von Natriummethylatlösung α-Benzal-propiophenon $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ und β-Methyl-α.α'-diphenyl-trimethylenglykol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$; in Gegenwart von Natriumäthylatlösung erhält man neben diesen Verbindungen γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentan vom Schmelzpunkt 162—163° $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 684); kondensiert man in Gegenwart von Chlorwasserstoff, so erhält man nach Erhitzen des chlorhaltigen Reaktionsproduktes und Behandlung desselben mit kochender Kalilauge α-Benzal-propiophenon (ABELL, *Soc.* **79**, 930, 933, 934). Aus Benzaldehyd und Methyl-benzyl-keton entstehen in Gegenwart von verd. Kalilauge Benzyl-styryl-keton, 2.3.6-Triphenyl-tetrahydro-γ-pyron (Syst. No. 2471) und geringe Mengen α.β.γ.δ.ε-Pentaphenyl-α.γ.ε-triacetyl-pentan (?) (Syst. No. 713) (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **18**, 438, 440, **19**, 406, 413, 414, 416. Go., KRCZMAŘ, *M.* **22**, 659, 668). Bei der Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Kühlung erhält man α-Chlor-γ-oxo-α.β-diphenyl-butan $C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CHCl\cdot C_6H_5$ (Go., KN., *M.* **18**, 442; **19**, 407; Go., KRCZ., *M.* **22**, 667); einmal wurde bei ungenügender Kühlung statt dessen 1-Methyl-2.3.4-triphenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) erhalten (Go., KN., *M.* **19**, 418). Aus Benzaldehyd und Benzylaceton entsteht in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge α-Benzyl-α'-benzal-aceton (Syst. No. 654) (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 233). Benzaldehyd liefert mit 1-Oxo-hydrinden in Gegenwart von alkoh. Kali 1-Oxo-2-benzalhydrinden (Syst. No. 655) (KIPPING, *Soc.* **65**, 498). Bei der Kondensation gleicher Teile Benzaldehyd und Desoxybenzoin in Gegenwart von alkoh. Kaliumhydroxyd entstehen Benzamaron (hochschmelzende Form des α.β.γ-Triphenyl-α.γ-dibenzoyl-propans), Isobenzamaron (niedrigschmelzende Form des α.β.γ-Triphenyl-α.γ-dibenzoyl-propans) und geringe Mengen Benzaldesoxybenzoin (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 437, 441); größere Mengen des letzteren erhält man bei Anwendung von sehr viel überschüssigem Benzaldehyd (KN., WEI., *B.* **26**, 442). Kondensiert man in Gegenwart von Natriumäthylat, so entstehen je nach den Versuchsbedingungen Benzamaron, Benzaldesoxybenzoin, Isobenzaldesoxybenzoin und Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$, bezw. Amarsäureanhydrid $C_{23}H_{20}O_2$ (s. bei Benzamaron, Syst. No. 692) (KLI., *B.* **26**, 818; *A.* **275**, 67; vgl. STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3901). Führt man die Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff aus, so erhält man in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Benzaldesoxybenzoin, Isobenzaldesoxybenzoin und Benzamaron (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3898, 3911; KOHLER, *Am.* **36**, 182; vgl. KLAGES, KN., *B.* **26**, 447; KLI., *B.* **26**, 819). Aus Benzaldehyd und Dibenzylketon erhält man in Gegenwart von konz. Kalilauge α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ und α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (GOLDSCHMIDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 746, 752; Go., SPITZAUER, *M.* **24**, 720). In Gegenwart von Chlorwasserstoff kondensiert sich 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon zu α-Chlor-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Go., KN., *M.* **19**, 420). Läßt man das durch Einw. von 2 Mol.-Gew. HCl auf 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon erhaltene Reaktionsgemisch im Vakuum über Kalk stehen, so erhält man γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 162° (Go., SP., *M.* **24**, 725). Benzaldehyd und Anthranol kondensieren sich in Gegenwart von Piperidin in heißer Pyridinlösung zu ms-Benzal-anthron (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 860; PA., *A. ch.* [8] **19**, 378, 385; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 172930; *C.* **1906** II, 834).

Benzaldehyd reagiert mit Isonitrosoaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ in Gegenwart von Natronlauge (HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 248) oder alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, MANASSE, *B.* **22**, 529) unter Bildung von Isonitroso-benzalaceton $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzaldehyd, Diacetyl und alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 4.5-Dimethyl-2-phenyl-glyoxalin (Syst. No. 3483) (WADSWORTH, *Soc.* **57**, 8). Einw. von Diacetyl und Anilin auf Benzaldehyd s. S. 199. Benzaldehyd kondensiert sich mit dem Methyläther des Diacetylmonoxims in Gegenwart von Natronlauge zu der Verbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (Syst. No. 673) (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1625). Mit Diacetyl-

monoxim und salzsaurem Hydroxylamin entsteht 4-Oxy-3.4-dimethyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazin $O<\frac{N:C(CH_3)}{C(C_6H_5):N}>C(OH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 4511) (D., VAN DER LEEDEN, *B.* **38**, 3367). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetylaceton unter Kühlung entsteht ms-Benzal-acetylaceton-hydrochlorid $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$, welches beim Schmelzen unter HCl-Abspaltung in ms-Benzal-acetylaceton $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ übergeht (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 79). Auch durch Kondensation äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin bei -15^0 erhält man ms-Benzal-acetylaceton (KN., FABER, *B.* **31**, 2775). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. Acetylaceton in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin einwirken, so wird 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) $\begin{matrix}CH_3\cdot(HO)C\cdot CH_2 — CO\\ CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 801) gebildet (KN., *A.* **281**, 80; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94, 111; s. auch KN., *B.* **36**, 2119, 2144 Anm. 2). Bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol. Acetylaceton in 70 $^0/_0$igem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin erhielt SCHIFF (*A.* **309**, 208; *G.* **30** I, 203) neben 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (vgl. RA., E., *A.* **323**, 111) noch mehrere desmotrope Formen des Benzal-bis-acetylacetons $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 718). Beim Stehenlassen von Benzaldehyd mit überschüssigem Cyclohexandion-(1.3) (Dihydroresorcin) in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Benzal-bis-dihydroresorcin $H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH<\frac{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 720); erhitzt man jedoch Benzaldehyd mit überschüssigem Cyclohexandion-(1.3) und Eisessig im Wasserbade, so wird 1.8-Dioxo-9-phenyl-xanthen-oktahydrid $H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2 — C}>C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C<\frac{CO\cdot CH_2}{C — CH_2}>CH_2$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (Syst. No. 2483) gebildet (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 375, 376). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Cyclohexandion-(1.4) in Äther mittels Chlorwasserstoffs und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum erhält man 2-Benzyl-hydrochinon $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3486). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton in Gegenwart von Piperidin entsteht α-Benzal-α-benzoyl-aceton (Syst. No. 681); erwärmt man mit 2 Mol.-Gew. Benzoylaceton in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin, so erhält man Benzal-bis-benzoylaceton $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 726) in zwei Formen (KN., *B.* **36**, 2131, 2135). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 1.3-Dioxo-hydrinden auf 120° entsteht 1.3-Dioxo-2-benzal-hydrinden (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 75). Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Benzil mit Ammoniak bei 40—50° erhält man Lophin (2.4.5-Triphenyl-glyoxalin) (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1493; vgl. JAPP, ROBINSON, *Soc.* **41**, 325). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Phenanthrenchinon im geschlossenen Rohr auf 250—270° bildet sich neben Benzoesäure eine Verbindung $C_{35}H_{24}O$ (s. bei Phenanthrenchinon, Syst. No. 680) (JAPP, WILCOCK, *Soc.* **37**, 661). Erhitzt man Benzaldehyd mit Phenanthrenchinon und konz. wäßr. Ammoniak auf 100°, so erhält man 2-Phenyl-4.5-diphenylen-oxazol $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot O\\ C_6H_4\cdot C\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4205) (J., WIL., *Soc.* **39**, 225; vgl. J., WIL., *Soc.* **37**, 668).

1 Mol.-Gew. Benzaldehyd kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Phenoxyaceton $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ in Gegenwart von wäßr. Natronlauge oder in äther. mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung zu Benzalacetol-phenyläther $C_6H_5\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$; läßt man 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Phenoxyaceton in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge einwirken, so entsteht Dibenzalacetol-phenyläther $C_6H_5\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (STOERMER, WEHLIN, *B.* **35**, 3553, 3557). Die Kondensation von Benzaldehyd mit 2-Oxy-acetophenon in wäßr.-alkoh. Natronlauge führt zu [2-Oxy-phenyl]-styryl-keton (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 715); analoge Verbindungen entstehen mit 3- und 4-Oxy-acetophenon (v. KO., TAMBOR, *B.* **32**, 1924). Mit ω-Brom-2-acetoxy-acetophenon entsteht in Gegenwart von Natronlauge 3-Oxo-2-benzal-cumaran $C_6H_4<\frac{O}{CO}>C:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2468) (FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1077, 1082; vgl. FEU., v. KO., *B.* **31**, 1759). Mit 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und Natronlauge in Alkohol entsteht 6-Methyl-flavanon-(4) (O = 1) (Syst. No. 2467), neben anderen Produkten (AUWERS, H. MÜLLER, *B.* **41**, 4240). Erwärmt man eine alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Benzoin mit Ammoniak, so erhält man neben anderen Produkten Amarin (Syst. No. 3491) (RADZ., *B.* **15**, 1495). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Vanillin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 114—116° wird Benzal-divanillin $C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO]_2$ (Syst. No. 855) gebildet (ROGOW, *B.* **34**, 3882). Mit 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon erhält man in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge 6-Methoxy-flavanon-(4) (Syst. No. 2514) (v. KO., LAMPE, *B.* **37**, 774); eine analoge Verbindung entsteht mit 2-Oxy-5-äthoxy-acetophenon (v. KO., LEVI, TAMBOR, *B.* **32**,

330). Mit 2.5-Diäthoxy-acetophenon wird in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge [2.5-Diäthoxy-phenyl]-styryl-keton gebildet (v. Ko., Le., Tam., *B.* **32**, 329). Mit einer alkoh. Lösung von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und 50%iger Natronlauge entsteht [2-Oxy-3.4-dimethoxy-phenyl]-styryl-keton und unter geeigneten Versuchsbedingungen auch 7.8-Dimethoxy-flavanon-(4) (Syst. No. 2535) (Woker, v. Ko., Tam., *B.* **36**, 4238, 4242). Mit ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon bildet sich in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kali 6.7-Dioxy-3-oxo-2-benzal-cumaran (Syst. No. 2536) (Friedländer, Rüdt, *B.* **29**, 879; Cassella & Co., D. R. P. 89602; *Frdl.* **4**, 363; vgl. Kesselkaul, v. Ko., *B.* **29**, 1886). Analog erhält man mit ω-Chlor-2-oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon in Gegenwart von verd. Natronlauge 4.6-Dimethoxy-3-oxo-2-benzal-cumaran (Fr., Schall, *B.* **30**, 2154). Benzaldehyd kondensiert sich mit Arabinose in Gegenwart von P_2O_5 zu Dibenzal-arabinose $C_{19}H_{18}O_5$ (Syst. No. 3030); in analoger Weise entsteht mit Xylose Dibenzal-xylose, mit Rhamnose Dibenzal-rhamnose (van Ekenstein, Blanksma, *R.* **25**, 153, 155). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit α-Methyl-d-glykosid (Bd. I, S. 898) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf 145° wird Benzal-α-methyl-d-glykosid $C_{14}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2956) gebildet; analog erhält man mit β-Methyl-d-glykosid Benzal-β-methyl-d-glykosid (v. Ek., Bl., *R.* **25**, 157). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit α-Methyl-d-mannosid (Bd. I, S. 907) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat erhält man Benzal-α-methyl-d-mannosid $C_{14}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2956) und Dibenzal-α-methyl-d-mannosid $C_{21}H_{22}O_6$ (Syst. No. 3030) (v. Ek., Bl., *R.* **25**, 158).

Beispiele für Einwirkung von Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren sowie deren Derivaten. Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat entstehen Benzylamin, Formylbenzylamin, Dibenzylamin, Formyldibenzylamin und Tribenzylamin (Leuckart, *B.* **18**, 2342; Leu., Bach, *B.* **19**, 2128). Erhitzt man mit Ammoniumformiat in Gegenwart freier Ameisensäure auf 135°, so entsteht nur Tribenzylamin (Wallach, *A.* **343**, 69). Bei der Einw. von Orthoameisensäureester auf Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Salzsäure oder anderer Katalysatoren bildet sich Benzaldehyd-diäthylacetal (Claisen, *B.* **40**, 3906). Bei 24-stdg. Erwärmen von Benzaldehyd mit Formamid auf 100° entsteht Benzal-bis-formamid $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CHO)_2$; beim 2-stdg. Kochen des Gemisches erhält man Tetraphenyl-pyrazin (Syst. No. 3497), neben anderen Verbindungen (Bülow, *B.* **26**, 1972). Beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte entsteht Benzaldehyd-diäthylacetal (Cl., *B.* **31**, 1013). Beim Vermischen von Benzaldehyd mit Formylhydrazin erhält man Benzaldehyd-formylhydrazon $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CHO$ (Curtius, Schöfer, Schwan, *J. pr.* [2] **51**, 181). Benzaldehyd kondensiert sich in Gegenwart geringer Mengen Kaliumcyanid in wäßr. oder wäßr.-alkoh. Lösung zu Benzoin (Zinin, *A.* **34**, 186; Zincke, *A.* **198**, 150 Anm.; vgl. Stange, *Buchners Repertorium für die Pharmacie* **16**, 93 [1824]; Robiquet, Boutron-Charlard, *A. ch.* [2] **44**, 372; Wöhler, Liebig, *A.* **3**, 276; Laurent, *A. ch.* [2] **59**, 401; **66**, 193; *A.* **17**, 91; *Berzelius' Jahresber.* **16**, 246). Auch bei der Einw. von etwas gepulvertem Kaliumcyanid auf Benzaldehyd, der auf 150° erhitzt wurde, erhält man Benzoin (Smith, *Am.* **22**, 253). Freie Blausäure bewirkt keine Benzoinkondensation (Zincke, *B.* **9**, 1772 Anm.). Bei der Benzoinkondensation des Benzaldehyds entstehen neben Benzoin auch Benzoesäure und Mandelsäurenitril (Ekecrantz, Ahlqvist, *C.* **1908** II, 1689). Über den Verlauf der Benzoinkondensation vgl.: Nef, *A.* **287**, 342 Anm.; **298**, 312; Lapworth, *Soc.* **83**, 1004; Bredig, Stern, *Z. El. Ch.* **10**, 582; St., *Ph. Ch.* **50**, 513. Behandelt man Benzaldehyd bei 0° mit überschüssiger wäßr. KCN-Lösung, so läßt sich das Kaliumsalz des Mandelsäurenitrils $C_6H_5\cdot CH(OK)\cdot CN + xH_2O$ isolieren (La., *Soc.* **85**, 1208). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Blausäure in Gegenwart geringer Mengen Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid (Ultée, *R.* **28**, 254; vgl. auch Rosenthaler, *Bio. Z.* **19**, 186), bei der Einw. von etwas über 1 Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure (Spiegel, *B.* **14**, 239) oder von überschüssigem KCN in schwach alkal. Lösung (La., *Soc.* **83**, 1003) entsteht Mandelsäurenitril. Mandelsäurenitril erleidet eine freiwillige Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal $C_6H_5\cdot CH[O\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1071) (Stollé, *B.* **35**, 1590); diese Verbindung wurde auch durch direkte Einw. von Kalilauge auf viel Blausäure enthaltenden Benzaldehyd erhalten (Zinin, *A.* **34**, 188; Gregory, *A.* **54**, 372; vgl. Lau., *A. ch.* [2] **59**, 398; **60**, 218; **66**, 194; *A.* **17**, 89; *Berz. Jahresb.* **16**. 246; Lau., Gerhardt, *J.* **1850**, 488; vgl. auch Schiff, *A.* **154**, 346 Anm.). Beim Schütteln von Benzaldehyd mit Calciumcyanid in wäßr. Lösung entsteht die Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils $[C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O]_2Ca$ (Fransen, *B.* **42**, 3293). Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd, KCN und NH_4Cl in wäßr. Methylalkohol oder in Ligroin in Gegenwart von etwas Wasser entsteht α-Amino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ (Zelinsky, Stadnikow, *Ж.* **38**, 725; **40**, 791; *C.* **1907** I, 38; **1908** II, 1420; *B.* **39**, 1725; **41**, 2063). Beim Einleiten der Dämpfe von Ammoniumcyanid in ein Gemisch von Benzaldehyd und absol. Alkohol entsteht α-Benzalamino-phenylessigsäurenitril („Benzoylazotid") $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1905) (Snape, Brooke, *Soc.* **71**, 529). Ältere Literatur über die Einw. von Ammoniak auf blausäurehaltigen Benzaldehyd (Bildung von „Benzoylazotid",

„Benzhydramid", „Azobenzoyl", „Azobenzoid", „Azobenzoidin"): LAU., *A. ch.* [2] **66**, 182; [3] **1**, 302; *Berz. Jahresb.* **18**, 350; *A.* **38**, 329; LAU., GE., *J.* **1850**, 488; ROBSON, *A.* **81**, 127; MÜLLER, LIMPRICHT, *A.* **111**, 136; REINECKE, BEILSTEIN, *A.* **136**, 175; vgl. dazu PLÖCHL, *B.* **13**, 2118; **14**, 1143. Über Einw. von Schwefelammonium und Ammoniak auf blausäurehaltigen Benzaldehyd (Entstehung von „Azobenzoylschwefelwasserstoff") vgl. LAU., *A. ch.* [3] **1**, 300; *A.* **38**, 327. Bei der Einw. von feuchtem Chlor (WINCKLER, *A.* **18**, 324; vgl. ZININ, *Z.* **1868**, 709), von rauchender Schwefelsäure (LAU., *A. ch.* [2] **65**, 193; *Berz. Jahresb.* **18**, 361; vgl. ZI., *Z.* **1868**, 709) oder rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (ZI., *Z.* **1868**, 709) auf blausäurehaltigen Benzaldehyd entsteht N-Benzal-mandelsäureamid $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (vgl. MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1683). Durch Eindampfen von blausäurehaltigem Benzaldehyd mit Salzsäure unter 100° auf ein kleines Volumen kann man Mandelsäurenitril isolieren (VÖLKEL, *Ann. d. Physik* **62**, 444; *A.* **52**, 361). Dampft man blausäurehaltigen Benzaldehyd (WI., *A.* **4**, 246; **18**, 311) oder reinen Benzaldehyd und überschüssige Blausäure (NAQUET, LUGININ, *C. r.* **62**, 432; *A.* **139**, 299; WALLACH, *A.* **193**, 38) mit verd. Salzsäure zur Trockne, so wird Mandelsäure gebildet. Durch Einw. von Phenol und KCN auf Benzaldehyd in Benzol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Phenyläthermandelsäureamid $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1010).

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Eisessig in Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid im geschlossenen Rohr auf 110—120° entsteht in geringer Menge Zimtsäure (Syst. No. 948) (SCHIFF, *B.* **3**, 413). Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigsäureäthylester, in welchem Natrium suspendiert ist, unter Kühlung erhält man Zimtsäureäthylester (CLAISEN, *B.* **23**, 977; Höchster Farbw., D. R. P. 53671; *Frdl.* **2**, 15; vgl. dazu MICHAEL, *B.* **33**, 3765; **38**, 2523, 4137; STOERMER, KIPPE, *B.* **38**, 1953, 3032). Benzaldehyd liefert, mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid vermischt und im geschlossenen Gefäß im diffusen Licht einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, Acetyl-benzoyl-peroxyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (*Syst. No. 910*) (JORISSEN, RINGER, *C.* **1905** I, 817; *J. pr.* [2] **72**, 173). Auch beim Stehen eines Gemisches aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand an der Luft entsteht Acetyl-benzoyl-peroxyd (NEF, *A.* **298**, 280; BAEYER, VILLIGER, *B.* **33**, 1583; vgl. ERLENMEYER, *B.* **27**, 1960; J., RI., *J. pr.* [2] **72**, 176). Diese Reaktion erfolgt auch durch die katalytische Oberflächenwirkung anderer fester Körper (Papier, Metalle); leitet man Luft bei 13—14° durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid allein, so entstehen selbst nach 24 Stdn. nur Spuren von Acetyl-benzoyl-peroxyd (FREER, NOVY, *Am.* **27**, 162, 163, 173). Über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion vgl.: ENGLER, WILD, *B.* **30**, 1679; J., *Ph. Ch.* **22**, 54; *B.* **30**, 1952 Anm.; *C.* **1898** I, 330. Zur Theorie der Oxydation von Benzaldehyd an der Luft in Gegenwart von Essigsäureanhydrid vgl.: NEF, *A.* **298**, 280, 294; MI., *J. pr.* [2] **60**, 358; BA., VI., *B.* **33**, 1582; F., No., *Am.* **27**, 174; J., *J. pr.* [2] **72**, 177. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäß auf 150° (HÜBNER, *Z.* **1867**, 277), auf 230° (GEUTHER, *A.* **106**, 251) entsteht Benzaldiacetat $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Benzaldiacetat wurde ferner erhalten aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220), in Gegenwart von Eisessig bei mehrtägigem Stehen unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur (NEF, *A.* **298**, 277), rascher beim Leiten von Luft durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Spuren Essigsäure enthaltendem Essigsäureanhydrid unter Kühlung (F., No., *Am.* **27**, 163, 165), ferner beim Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 150—180° (NEF, *A.* **298**, 278), aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Metallen und von Spuren Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur (F., No., *Am.* **27**, 164), in Gegenwart von Eisessig und $ZnCl_2$ (LAW, *Ch. Z.* **32**, 365). Durch 8—12-stdg. Kochen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* **31**, 389; *J.* **1877**, 789; TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 68), rascher durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° (PERKIN, *Soc.* **31**, 389; *J.* **1877**, 789), auf 145° (FITTIG, SLOCUM, *A.* **227**, 59) erhält man Zimtsäure. Zur Theorie der PERKINschen Zimtsäuresynthese vgl.: PE., *Soc.* **31**, 424; **49**, 318; FI., *A.* **216**, 115; **227**, 49; TIE., KRAAZ, *B.* **15**, 2061; SALOMONSEN, *R.* **6**, 23; NEF, *A.* **298**, 309; MI., *J. pr.* [2] **60**, 364; *B.* **34**, 918. Man erhält Zimtsäure auch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* **100**, 126) oder mit Acetylchlorid und Natriumacetat am Rückflußkühler auf 160° (EDELEANO, BUDISHTEANO, *Bl.* [3] **3**, 192). Setzt man einer mit Zinkstaub versetzten äther. Lösung von Benzaldehyd Acetylchlorid hinzu, so resultieren Benzoesäure und Hydrobenzoindiacetat $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ (PAAL, *B.* **16**, 636; vgl. PAAL, *B.* **15**, 1819). Erwärmt man gleiche Teile Benzaldehyd und Acetamid längere Zeit im Wasserbade oder kocht man das gleiche Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler, so entsteht Benzal-bis-acetamid $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$; kocht man 5—7 Stunden, so bildet sich Tetraphenylpyrazin neben anderen Verbindungen (BÜLOW, *B.* **26**, 1974; vgl. ROTH, *A.* **154**, 74). Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer wäßr. Lösung von Acetylhydrazin resultiert Benzaldehyd-acetylhydrazon (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 185). Durch Erhitzen von Benz-

aldehyd mit chloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100—110° erhält man α-Chlorzimtsäure (PLÖCHL, *B.* 15, 1945). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf eine äther. Lösung von Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natrium und etwas Alkohol entstehen hauptsächlich Natriumsalz und Äthylester der Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576) (ERLENMEYER, *A.* 271, 161). Mit Chloressigsäureäthylester und Natriumamid werden Phenylglycidsäure-äthylester und α-Chlor-zimtsäure-äthylester gebildet (CLAISEN, *B.* 38, 708). Erhitzt man Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat im geschlossenen Rohr mehrere Tage lang auf 100° (FITTIG, SLOCUM, *A.* 227, 57) oder mit Propionsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr 6—7 Stunden auf 180° (PE., *Soc.* 31, 392; vgl. CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 182) oder 24 Stunden auf 150° (Co., BI., *A.* 204, 188) oder am Rückflußkühler 30 Stunden auf 125—130° (EDELEANO, *B.* 20, 617) oder mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im geschlossenen Rohr 6—7 Stunden auf 180° (PE., *Soc.* 31, 391), so entsteht α-Methyl-zimtsäure. Bei der Einw. von α-Brom-propionsäureäthylester auf Benzaldehyd in Gegenwart von Zink entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot ZnBr) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, welche mit Wasser den β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-propionsäure-äthylester liefert (DAIN, Ж. 28, 596; 29, 597; *C.* 1898 I, 668). Durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat im geschlossenen Rohr erhält man bei 100° als Hauptprodukt α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104° neben geringeren Mengen Zimtsäure (MI., *J. pr.* [2] 60, 365; *B.* 34, 919, 928; vgl. FI., SL., *A.* 227, 53), bei 180° als Hauptprodukt Zimtsäure neben wenig α-Äthyl-zimtsäure (FI., SL., *A.* 227, 56; vgl. PE., *Soc.* 31, 390). Die Einw. von Buttersäureäthylester auf Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium führt zu α-Äthyl-zimtsäure-äthylester (CL., *B.* 23, 978). Durch anhaltendes Erhitzen von Benzaldehyd mit Buttersäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man neben wenig Zimtsäure viel α-Äthyl-zimtsäure (F: 104°) (MI., *J. pr.* [2] 60, 365; *B.* 34, 919, 927; erhitzt man mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat im geschlossenen Rohr auf 180°, so wird α-Äthyl-zimtsäure (F: 104°) gebildet (PE., *Soc.* 31, 393). Die Einw. von Butyrylchlorid auf Benzaldehyd im geschlossenen Rohr bei 120—130° führt zu einer α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 82° (FI., BIEBER, *A.* 153, 364; vgl. EDELEANO, *Bl.* [3] 5, 171). Durch anhaltendes Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen β-Acetoxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ und β-Isobutyryloxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2] \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ bezw. deren Anhydride (FI., OTT, *A.* 227, 76; vgl. auch PE., *Soc.* 49, 321). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat auf 100° erhält man β-Isobutyryloxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure (FI., JAYNE, *A.* 216, 118; FI., OTT, *A.* 227, 62; vgl. auch PE., *Soc.* 35, 138; 49, 320). Läßt man Benzaldehyd mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Zink in einer CO_2-Atmosphäre stehen, so bildet sich die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot ZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, welche mit Wasser den β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure-äthylester liefert (DAIN, Ж. 28, 159, 295; vgl. auch BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 591). Durch Einw. von Benzaldehyd auf die Lösung von Magnesium in einer Lösung von α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2$ (mit O——CO verbunden) (Syst. No. 2479) (ZELTNER, REFORMATSKI, Ж. 38, 107; *C.* 1906 II, 316; *B.* 41, 593; *J. pr.* [2] 78, 100, 109). Benzaldehyd gibt mit Tetrolsäureäthylester und Natrium in Äther eine Verbindung $(C_9H_8O_2)_x$ (?) (F: 125°) FEIST, *A.* 345, 106). Einw. von Benzoylwasserstoffsuperoxyd auf Benzaldehyd s. S. 180 unter Oxydation. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd entsteht [α-Chlor-benzyl]-benzoat $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (SCHIFF, *A.* 154, 347 Anm.); analog entsteht mit Benzoylbromid [α-Brom-benzyl]-benzoat (CL., *B.* 14, 2475). Beim Erwärmen von Benzaldehyd, Benzoylchlorid und Zinkstaub in Äther entstehen Hydrobenzoindibenzoat und Isohydrobenzoindibenzoat (PAAL, *B.* 17, 909). Benzaldehyd liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN-Lösung O-Benzoyl-mandelsäure-nitril; analoge Produkte entstehen mit anderen Säurechloriden (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* 95, 1404). Beim 2-stdg. Kochen von Benzaldehyd mit Benzamid entsteht Benzalbisbenzamid $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (ROTH, *A.* 154, 76; HOFFMANN, V. MEYER, *B.* 25, 212); bei längerem Kochen erhält man daneben Tetraphenylpyrazin und andere Verbindungen (BÜLOW, *B.* 26, 1974). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 57, 112; v. WA., WETZLICH, *J. pr.* [2] 61, 171) oder mit Phenylessigsäure und wasserfreiem Natriumacetat (MICHAEL, *Am.* 1, 313) im geschlossenen Rohr auf 250° wird Stilben gebildet. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurden erhalten: α-Phenyl-zimtsäure (OGLIALORO, *G.* 8, 429; *J.* 1878, 820), α-Phenyl-allozimtsäure und Stilben (BAKUNIN, *G.* 27 II, 49; 31 II, 77). Benzaldehyd kondensiert sich mit Benzylcyanid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (V. ME., *A.* 250, 124; FROST, *A.* 250, 157), oder alkoh. Natronlauge (v. WA., *J. pr.* [2] 53, 454), oder Piperidin (KNOEVE-

NAGEL, D. R. P. 94132; *C.* **1898** I, 228) zu α-Phenyl-zimtsäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. Bei der Einw. des Sonnenlichts auf eine Lösung von Zimtsäure in Benzaldehyd entsteht β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-butan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 388).

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Oxalylchlorid im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140° entsteht Benzalchlorid (STAUDINGER, *B.* **42**, 3976). Benzaldehyd wirkt selbst bei mehrstündigem Erhitzen nicht auf Oxamid ein (MEDICUS, *A.* **157**, 50). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Oxamidsäureäthylester auf 150° entsteht N.N'-Benzaloxamid (Syst. No. 3591) (ME., *A.* **157**, 51). Beim Kochen mit Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) erhält man Dibenzaldithiooxamid $C_6H_5 \cdot CH{<}^{S}_{N}{>}C \cdot C{<}^{S}_{N}{>}CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4630) (EPHRAIM, *B.* **24**, 1027). Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer warmen wäßr. Lösung von Oxamidsäurehydrazid erhält man Oxalsäure-amid-benzalhydrazid $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (KERP, UNGER, *B.* **30**, 589). Beim Schütteln von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Oxalhydrazid in wäßr. Lösung entsteht Oxalsäure-bis-benzalhydrazid $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 195). Durch Einw. von Benzaldehyd auf Malonsäure in Gegenwart von Eisessig bei 100° (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 135; BAKUNIN, *G.* **31** II, 74) oder auf Natriummalonat und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (FITTIG, *B.* **16**, 1437; STUART, *Soc.* **43**, 405) entsteht Benzalmalonsäure $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. Erhitzt man Benzaldehyd mit Malonsäure in geschlossenem Rohr auf 130° (MI., *Am.* **5**, 205) oder mit Natriummalonat und Eisessig auf 100° (FI., *B.* **16**, 1437; ST., *Soc.* **43**, 405), so erhält man Zimtsäure. Beim Erwärmen mit Malonsäure in Gegenwart von alkoh. Ammoniak auf 55—65° entsteht Benzalmalonsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2598, 2605; D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702); erhitzt man in Gegenwart von alkoh. Ammoniak oder Aminen (z. B. Anilin) auf 100°, so wird Zimtsäure gebildet (KN., *B.* **31**, 2597, 2602, 2604; D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702). Aus Benzaldehyd und Malonsäurediäthylester erhält man durch Sättigen mit HCl bei 0° (CL., *B.* **14**, 348; CL., CRISMER, *A.* **218**, 132), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150—160° (CL., CR., *A.* **218**, 132) oder durch Einw. von alkoh. Ammoniak sowie von Piperidin (KN., *B.* **31**, 2591; D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695) Benzalmalonsäurediäthylester. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Cyanessigsäure auf 180° (FIQUET, *Bl.* [3] **7**, 11; *A. ch.* [6] **29**, 442) oder in Gegenwart von etwas Chlorammonium oder salzsaurem Methylamin oder salzsaurem Anilin (KN., D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179) oder Amylamin (KN., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702) auf 100° entsteht Benzal-cyanessigsäure. Mit Cyanessigsäureäthylester erhält man in Gegenwart von wenig Natriumäthylat bei niedriger Temperatur den festen Benzalcyanessigsäureäthylester (CARRICK, *J. pr.* [2] **45**, 500, 513; KÖHLER, REIMER, *Am.* **33**, 338); bei der Kondensation in Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin wurde neben dem festen der flüssige Benzalcyanessigsäureäthylester gewonnen (BERTINI, *G.* **31** I, 267). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von wäßr. Ammoniak entstehen das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364), Benzyl-cyanacetamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ und eine Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3$ (s. bei α-Cyan-zimtsäure-äthylester, Syst. No. 987) (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118; **1902** II, 700; *A.* **325**, 222). Aus Benzaldehyd und Malonsäuredinitril wird in Gegenwart von Natriumäthylat Benzalmalonsäuredinitril gebildet (HEUCK, *B.* **28**, 2253). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat auf 125° erhält man γ-Phenyl-paraconsäure $\begin{matrix} H_2C — CH \cdot CO_2H \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) und in geringeren Mengen β-Benzal-propionsäure (FITTIG, JAYNE, *A.* **216**, 100; FI., *A.* **255**, 4). Mit Bernsteinsäurediäthylester entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther Phenylitaconsäure, Phenylaticonsäure, Dibenzalbernsteinsäure, eine Säure $C_{17}H_{16}O_3$ (S. 207) und deren Äthylester (S. 208) (STOBBE, NAOUM, *B.* **37**, 2241, 2246), bei Temperaturen unterhalb 20° entsteht hauptsächlich Dibenzalbernsteinsäure, bei 20—40° Phenylitaconsäure (ST., *B.* **41**, 4353; vgl. ST., KLOEPPEL, *B.* **27**, 2405; HECHT, *M.* **24**, 367). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat im geschlossenen Rohr auf 180° erhält man β-Benzal-propionsäure (PERKIN, *Soc.* **31**, 394); erhitzt man in offenem Gefäß auf 145°, so wird neben geringen Mengen β-Benzal-propionsäure γ-Phenyl-paraconsäure gebildet (FI., JAY., *A.* **216**, 99, 108). Bei der Einw. von Succinylchlorid auf Benzaldehyd entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (REMBOLD, *A.* **138**, 189) Benzalchlorid. Aus Benzaldehyd, α-Cyan-propionsäure-äthylester und Ammoniak entsteht α-Benzalamino-α-phenyl-propan-β.β-dicarbonsäure-amid-nitril $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$, neben geringen Mengen eines bei 210° schmelzenden Isomeren (BECCARI, *C.* **1903** II, 713). Versetzt man molekulare Mengen von Benzaldehyd und Äthylencyanid in alkoh. Lösung bei 0° mit einer auf 0° abgekühlten Natriumäthylatlösung und läßt 2 Tage stehen, so entsteht die Verbindung $C_{21}H_{22}O_2N_2$ (S. 208); setzt man zu einer warmen alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Äthylen-

cyanid auf einmal eine heiße Natriumäthylatlösung, so erhält man α-Benzal-β-cyan-propionsäure-amid $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_2 \cdot CN) \cdot CO \cdot NH_2$ (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 4, 6). Bei 20-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100° entstehen zwei stereoisomere α-Methyl-γ-phenyl-paraconsäuren (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 257; vgl. FI., PENFIELD, *A.* **216**, 119). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Fumarsäure in Gegenwart von Piperidin entsteht β-Benzoyl-propionsäure (MAYRHOFER, NEMETH, *M.* **24**, 83). Durch Kondensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Itaconsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther resultieren zwei stereoisomere Lactone (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2769) (FI., *A.* **331**, 155, 175). Mit β-Methyl-glutaconsäure-diäthylester und methylalkoholischem Kali entsteht β-Methyl-α-benzal-glutaconsäure $HO_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ (FEIST, BEYER, *A.* **345**, 125). Die Kondensation mit Teraconsäurediäthylester (durch Natriumäthylat in Alkohol) führt zu $\alpha.\alpha$-Dimethyl-δ-phenyl-fulgensäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ (STOBBE, *B.* **38**, 3894); analog erhält man mit $\gamma.\gamma$-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester Triphenyl-fulgensäure (ST., *B.* **30**, 95). Durch Einw. von Tricarballylsäuretriäthylester und Natriumäthylat auf Benzaldehyd in Äther und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkali entsteht neben anderen Produkten β-Benzal-glutarsäure (Syst. No. 2480) (H. A. MÜLLER, *B.* **39**, 3590).

$$\begin{array}{c} O\text{———}CO \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot CH:C \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ OC\text{———}O \end{array}$$

Beispiele für Einwirkung von Oxycarbonsäuren, Oxocarbonsäuren sowie Derivaten dieser Verbindungen. Bei der Einw. von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Chlorameisensäureester in Äther entsteht neben anderen Produkten Isohydrobenzoincarbonat $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH\text{—}CH \cdot C_6H_5 \\ O \cdot CO \cdot O \end{array}$ (Syst. No. 2746) (WALLACH, *J. pr.* [2] **25**, 263). Phosgen liefert in benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von tertiären Basen (wie Chinolin) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd Chlorameisensäure-[α-chlor-benzyl]-ester $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot O \cdot COCl$, mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd Kohlensäure-bis-[α-chlor-benzyl]-ester (S. 211) (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901 II**, 69). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Phosgen im geschlossenen Rohr auf 120—130° entsteht Benzalchlorid (KEMPF, *J. pr.* [2] **1**, 412). Die Kondensation von Benzaldehyd mit Urethan in Gegenwart von konz. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 634) oder von Natriumäthylat (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250) führt zu Benzal-diurethan $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit gleichen Teilen Harnstoff entsteht Benzal-diharnstoff $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ und dann Benzalbiuret $C_6H_5 \cdot CH{<}{\begin{array}{c}NH \cdot CO\\NH \cdot CO\end{array}}{>}NH$ (Syst. No. 3888) (SCHIFF, *A.* **291**, 368). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff erhielt SCHIFF, (*A.* **151**, 192) Dibenzaltriharnstoff (S. 217). Bei der Einw. einer wäßr. oder alkoh. Harnstofflösung auf Benzaldehyd wurden Benzaldiharnstoff und Dibenzaltriharnstoff gewonnen (SCH., *A.* **151**, 192; vgl. LÜDY, *M.* **10**, 302). Eine Lösung von äquivalenten Mengen Benzaldehyd, Harnstoff und Aceton in wenig absol. Alkohol liefert beim Kochen die Verbindungen $C_{19}H_{24}O_4N_6$ und $C_{25}H_{30}O_5N_6$ (S. 208); läßt man eine solche Lösung in Gegenwart von einigen Tropfen Salzsäure 2 Monate stehen, so erhält man neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_4N_6$ (S. 208) (BIGINELLI, *G.* **23 I**, 404, 405). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Biuret auf 170° (BI., *G.* **24 I**, 293) oder Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Biuret mit Benzaldehyd (OSTROGOVICH, *G.* **39 I**, 548) entsteht Benzalbiuret. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Semicarbazid mit Benzaldehyd wird Benzalsemicarbazid gebildet (THIELE, *A.* **270**, 34; CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 466). Benzaldehyd reagiert mit einer Lösung von Isohydroxylharnstoff (Bd. III, S. 96) unter Bildung von N-Carbaminyl-iso-benzaldoxim (Syst. No. 4194) (CONDUCHÉ, *C. r.* **140**, 434; *Bl.* [3] **35**, 419; *A. ch.* [8] **12**, 554; **13**, 24). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Azodicarbonamid $H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ in Gegenwart von $FeCl_3$ und Alkohol in geschlossenem Rohr auf 130° entsteht 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 225, 228). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Rhodanammonium auf 160° wird Benzalthiobiuret $C_6H_5 \cdot CH{<}{\begin{array}{c}NH \cdot CS\\NH \cdot CS\end{array}}{>}NH$ (Syst. No. 3888) gebildet (BRODSKY, *M.* **8**, 28). Beim Hinzufügen von Benzaldehyd zu einer warmen alkoh. Lösung von Thiosemicarbazid erhält man Benzalthiosemicarbazid (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 57). Über die Reaktion zwischen Benzaldehyd, Ammoniak und CS_2 (bezw. COS und CO_2) vgl.: QUADRAT, *A.* **71**, 13; LAURENT, *J.* **1850**, 490; MULDER, *A.* **168**, 238. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit phenoxyessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhält man α-Phenoxy-zimtsäure (OGLIALORO, *G.* **10**, 482; *J.* **1880**, 875). Bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd, Phenoxyessigsäureäthylester und Natrium in Äther entstehen α-Phenoxy-zimtsäure-äthylester und das Natriumsalz der β-Oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsäure (STOERMER, KIPPE, *B.* **38**, 1955). Beim Stehen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure entsteht Benzal-bis-thioglykolsäure $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (BONGARTZ,

B. **21**, 479). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Thiodiglykolsäure $S(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich die Säure $S[C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H]_2$ (Syst. No. 1081) (Lovén, *B.* **18**, 3242). Benzaldehyd reagiert mit Milchsäurenitril in Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Bildung von N-Benzal-milchsäureamid $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (E. Fischer, *B.* **29**, 213). Beim Erhitzen von bei 0° mit HCl gesättigtem Benzaldehyd mit Salicylsäure in geschlossenem Rohr auf 160° erhält man in geringer Menge 4.4'-Dioxy-triphenylmethan-3.3'-dicarbonsäure (Madsen, *Ar.* **245**, 45). Analoge Verbindungen entstehen mit o-, m- und p-Kresotinsäure (Ma., *Ar.* **247**, 67). Erhitzt man Benzaldehyd mit o-oxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100°, so resultieren 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und 2-Oxo-3-benzal-cumaran $O{<}{}^{CO}_{C_6H_4}{>}C:CH \cdot C_6H_5$ (Czaplicki, v. Kostanecki, Lampe, *B.* **42**, 834). Läßt man auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Mandelsäurenitril 1%ige alkoholische Salzsäure einwirken, so erhält man Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal $C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5]_2$ (Stollé, *B.* **35**, 1590). Sättigt man ein äquimolekulares Gemenge von Benzaldehyd und Mandelsäurenitril in Äther mit HCl, so werden N-Benzal-mandelsäureamid $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ und 2.5-Diphenyl-oxazol $C_6H_5 \cdot C{<}{}^{O \cdot C \cdot C_6H_5}_{N \cdot CH}$ (Syst. No. 4200) gebildet (E. Fischer, *B.* **29**, 207). Mit p-Methoxy-mandelsäure-nitril und Chlorwasserstoff in Äther entstehen 2-Phenyl-5-[p-methoxy-phenyl]-oxazol, p-Methoxy-mandelsäure-amid und N-Benzal-p-methoxy-mandelsäureamid (Minovici, *B.* **29**, 2099). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Äpfelsäure in Gegenwart von Piperidin auf 150—160° erfolgt Kondensation zu β-Benzoyl-propionsäure (Mayrhofer, Nemeth, *M.* **24**, 81). Über Kondensation von Benzaldehyd mit Weinsäure in Gegenwart von P_2O_5 vgl. v. Ekenstein, Blanksma, *R.* **25**, 162. Mit Citronensäure entsteht beim Erhitzen in Gegenwart von Piperidin unterhalb 140° eine Säure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1205), neben anderen Produkten (Ma., Ne.); in Gegenwart von P_2O_5 kondensieren sich Benzaldehyd und Citronensäure zu $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - O \\ O \cdot CO \end{matrix}{>}C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 2897) (v. Ek., Bl.).

Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Brenztraubensäure entsteht beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung vorwiegend die ölige Cinnamoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1296) (Claisen, Claparède, *B.* **14**, 2472); daneben bilden sich 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzal-tetrahydrofuran $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot O \\ C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \end{matrix}{>}CO$ (Syst. No. 2484) (Erlenmeyer jun., *B.* **32**, 1450) und eine Verbindung $C_{27}H_{20}O_6$ (S. 208) (Erl. jun., *B.* **34**, 818); die letzten zwei Verbindungen entstehen in größerer Menge bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Brenzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure (Erl. jun., *B.* **32**, 1450; **34**, 819). Kondensiert man äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und Brenztraubensäure in natronalkalischer Lösung unter Kühlung, so erhält man die feste Cinnamoylameisensäure (Syst. No. 1296) (Erl. jun., *B.* **36**, 2527). Bei 15-stdg. Kochen von 30 g Benzaldehyd mit 50 g Brenztraubensäure und einer Lösung von 120 g Bariumhydroxyd in heißem Wasser entsteht Diphenyl-dicarbonsäure-(3.5) (Doebner, *B.* **23**, 2381; **24**, 1750). Leitet man Chlorwasserstoff in ein äquimolekulares Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester ein, bis die Masse zu erstarren beginnt, so erhält man zwei stereoisomere Chlorbenzylacetessigester $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1292) (Cl., Matthews, *A.* **218**, 180; Knoevenagel, Vieth, *A.* **281**, 63). Sättigt man ein äquimolekulares Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester bei 0° mit HCl und destilliert nach 4—5-tägigem Stehen das Reaktionsprodukt im Vakuum, so resultiert α-Benzal-acetessigester (Syst. No. 1296) (Cl., Ma., *A.* **218**, 177; Kn., Vieth, *A.* **281**, 63). Auch in Gegenwart geringer Mengen Piperidin reagiert Benzaldehyd mit der gleichmolekularen Menge Acetessigester unterhalb —5° unter Bildung von α-Benzal-acetessigester (Kn., *B.* **29**, 172; vgl. auch Kn., *B.* **31**, 730 Anm. 4). Mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester kondensiert sich Benzaldehyd in Gegenwart von geringen Mengen Diäthylamin oder Piperidin, bei gewöhnlicher Temperatur, zu einem Gemisch der β^1-, β^2- und β^3-Form des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot (HO)C \cdot CH_2 \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1456) (Rabe, *A.* **313**, 167; Ra., Elze, *A.* **323**, 103; vgl. Hantzsch, *B.* **18**, 2583; Kn., V., *A.* **281**, 76; Kn., *B.* **29**, 173; **31**, 747). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester in alkoh. Lösung führt zu einer Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$ (S. 208) (Michael, *J. pr.* [2] **35**, 450). Läßt man 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. Acetessigester und konz. wäßr. Ammoniak unter Zusatz von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. stehen, so entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 218) (Lachowicz, *M.* **17**,

347). Erwärmt man gelinde 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester und alkoh. Ammoniak, so erhält man 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Phenyldihydrolutidindicarbonsäurediäthylester) (Syst. No. 3293) (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 1607; vgl. HA., *B.* **17**, 1520). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester, 1 Mol.-Gew. Cyanessigester und 3 Mol.-Gew. Ammoniak entstehen die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ und 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3363) (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 333). Bei 2-stdg. Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd, Acetessigester und Harnstoff bildet sich die Verbindung $OC<{NH—C(CH_3) \atop NH\cdot CH(C_6H_5)}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3696) (BIGINELLI, *B.* **24**, 1318; *G.* **21** I, 498; **23** I, 361). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetessigester und Biuret auf 170° entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{19}O_5N_3$ (S. 208) (BI., *G.* **24** I, 291). Benzaldehyd reagiert mit 1 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) bei —15° bis —5° unter Bildung von α-Benzal-acetessigester (KN., *B.* **31**, 745); läßt man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester bei Zimmertemperatur oder 100° einwirken, so erhält man 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (KN., *B.* **31**, 742). Aus Benzaldehyd und β-Amino-crotonsäure-nitril (Bd. III, S. 660) entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH[CH(CN)\cdot C(:NH)\cdot CH_3]_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH[C(CN):C(NH_2)\cdot CH_3]_2$ (Syst. No. 1356), die mit konz. Salzsäure in 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin-dihydrid-(1.4) übergeht (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 125). Beim Übergießen eines Gemisches von Benzaldehyd und Acetessigsäure-äthylester-oxim mit konz. Salzsäure wird 5-Oxo-3-methyl-4-benzal-isoxazolin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \\ CH_3\cdot C:N \end{matrix}>O$ (Syst. No. 4280) gebildet (SCHIFF, *B.* **28**, 2733). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Lävulinsäure bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (H. ERDMANN, *B.* **18**, 3441; *A.* **254**, 187) oder in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Mineralsäuren (H. ERD., *A.* **258**, 133) entsteht β-Benzal-lävulinsäure $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$; in Gegenwart von wäßr. Natronlauge erfolgt Kondensation zu δ-Benzal-lävulinsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (ERLENMEYER jun., *B.* **23**, 74; **37**, 1320; H. ERD., *A.* **258**, 128). Benzaldehyd kondensiert sich mit α-Äthyl-acetessigester bei Einw. von Chlorwasserstoff zu α-Äthyl-γ-benzal-acetessigester (CL., MATTHEWS, *A.* **218**, 183), mit α.α-Diäthyl-acetessigester zu α.α-Diäthyl-γ-benzal-acetessigester (CL., MA., *A.* **218**, 184; MA., *Soc.* **43**, 205; **55**, 38). Beim Kochen von Benzaldehyd mit α-Äthyl-acetessigester und Harnstoff in absol. Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{36}O_6N_8$ (S. 208) (BI., *G.* **23** I, 410). Benzaldehyd kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart von Chlorwasserstoff (PERKIN, *Soc.* **47**, 259) oder Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 720) zu Benzalbenzoylessigsäureäthylester $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; mit 2 Mol.-Gew. Benzoylessigsäureäthylester erhält man bei Gegenwart von Piperidin in siedendem wäßr. Alkohol neben Benzalbenzoylessigsäureäthylester mehrere Formen des Benzal-bis-benzoylessigsäureäthylesters $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 1364) (BERTINI, *G.* **33** II, 146; *C.* **1903** II, 1270; vgl. auch KN., *A.* **281**, 55; RU., *Soc.* **83**, 720, 1372). Aus Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure entsteht in Gegenwart von rauchender Salzsäure 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2483) (ERL., KNIGHT, *B.* **27**, 2224). Aus Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäure-äthylester entsteht in Gegenwart von Piperidin 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2494), in Gegenwart von HCl 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-cinnamoyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2499) (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1239, 1240). 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzoylbrenztraubensäureester in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2498); mit 2 Mol.-Gew. Benzoylbrenztraubensäureester entsteht in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin Benzal-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 1390) (KN., SCHMIDT, *A.* **281**, 47, 54). Die Kondensation von Benzaldehyd mit Oxalessigester in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WISLICENUS, JENSEN, *B.* **25**, 3448; WI., *B.* **26**, 2144) oder von Diäthylamin (BLAISE, GAULT, *C. r.* **142**, 452; GAULT, *Bl.* [3] **35**, 1266) führt zu 4.5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2620). Benzaldehyd liefert mit Oxalessigester und NH_3 in wäßr.-alkoh. Lösung 4.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 977; *A. ch.* [8] **12**, 7, 20). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Oxalessigester und Harnstoff in absol. Alkohol entstehen der Ester $OC<{NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5) \atop NH——CH(C_6H_5)}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3704) und der Mono- und Diäthylester der Säure $OC<{NH\cdot C(CO_2H) \atop NH\cdot CH(C_6H_5)}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3698) (BIGINELLI, *G.* **23** I, 396). Benzaldehyd kondensiert sich mit Acetondicarbonsäure beim Sättigen mit HCl zu 2.6-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 2621) (PETRENKO-KRITSCHENKO, PLOTNIKOW, *B.* **30**, 2802; Ж. **31**, 464; *C.* **1899** II, 187).

Mit Acetondicarbonsäurediäthylester erfolgt durch Chlorwasserstoff Kondensation zu 2.6-Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (PE.-KR., STANISCHEWSKI, Ж. **28**, 374; *B.* **29**, 996; PE.-KR., JELTSCHANINOW, Ж. **31**, 906; *C.* **1900** I, 608). Kondensiert man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester durch Sättigen mit trocknem Ammoniak oder in Gegenwart von Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 347) oder alkoh. Piperidin (SCHIFF, *B.* **31**, 1392), so erhält man die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CO\text{———————————}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!>\!CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1501) (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94). Beim Sättigen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure-diäthylester und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit trocknem Ammoniak unter Kühlung entsteht 4-Oxo-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-3.5-diäthylester (Syst. No. 3368) (PE.-KR., ZONEW, *B.* **39**, 1358; Ж. **38**, 552; *C.* **1906** II, 1619; vgl. PE.-KR., JE., Ж. **31**, 906; *C.* **1900** I, 608.

Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure s. S. 183.

Beispiele für Einwirkung von Aminen, Oxy-aminen, Oxo-aminen, Amino-carbonsäuren sowie den Derivaten dieser Verbindungen. Beim Vermischen von Benzaldehyd mit einer wäßr. oder alkoh. Lösung von Methylamin entsteht Benzal-methylamin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_3$ (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 281); analog verläuft die Reaktion mit Äthylamin, Propylamin, Isobutylamin (ZAUNSCHIRM) und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* **140**, 93). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Methylharnstoff mit Benzaldehyd und etwas konz. Salzsäure entsteht Benzal-bis-methylharnstoff $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$ (SCHIFF, *A.* **291**, 370, 371). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit salzsaurem Äthylamin, Natriumformiat und Ameisensäure auf 150° entsteht das Formiat des Äthylbenzylamins (WALLACH, *A.* **343**, 73). Analog entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit ameisensaurem 3-Amino-1-methyl-cyclohexan und Ameisensäure auf 160° das Formiat des 3-Benzylamino-1-methyl-cyclohexans (WA., *A.* **343**, 71). Beim Vermischen von Benzaldehyd mit Anilin entsteht schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Benzalanilin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 488; SCHIFF, *A. Spl.* **3**, 353; CECH, *B.* **11**, 248). Benzaldehyd vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin in konz. wäßr. Lösung nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure zum Hydrochlorid des Phenyl-[α-oxy-benzyl]-amins (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 988; vgl. ELBERS, *A.* **227**, 357). Über eine Verbindung aus Benzaldehyd, Anilin und $SnCl_4$ vgl. ELBERS. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit salzsaurem Anilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 110—120° entsteht ein Produkt, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzaldehyd und 4.4'-Diamino-triphenylmethan zerfällt (O. FISCHER, *A.* **206**, 147). Letzteres erhält man direkt beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem Anilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 100° (O. FI., *B.* **15**, 676), beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin auf 110—120° (ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 249), beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Gegenwart von rauchender Salzsäure (MASSARA, *G.* **15**, 51; PAUL, *Z. Ang.* **10**, 20). Über Verbindungen aus Benzaldehyd, Anilin und schwefliger Säure vgl.: SCHIFF, *A.* **140**, 130; **210**, 128; MICHAELIS, HERZ, *B.* **24**, 749; EIBNER, *A.* **316**, 137; SPERONI, *A.* **325**, 357; *G.* **33** I, 121; KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4081[1]). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Anilinformiat und Ameisensäure auf 120—125° entsteht, neben Formanilid und Benzalanilin, Benzylanilin, bei höherer Temperatur dagegen dessen Formylverbindung (WALLACH, *A.* **343**, 70). Über Einw. von Anilin und α- oder β-Naphthol, von Anilin und Oxoverbindungen, von Anilin und KCN, von Anilin und Oxocarbonsäureestern auf Benzaldehyd s. S. 199, 200. Beim Erwärmen von 10 Tln. Benzaldehyd mit 25 Tln. Dimethylanilin und 20—25 Tln. $ZnCl_2$ im Wasserbade entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün) (O. FISCHER, *A.* **206**, 122). Dieses entsteht auch aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin beim Erhitzen mit Alkalidisulfat auf 120—150°, oder in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 23775; *Frdl.* **1**, 43) oder beim Erhitzen mit $POCl_3$ in 93%igem Alkohol auf 100° (NENCKI, *M.* **9**, 1148) oder mit (nicht überschüssiger) Salzsäure auf 100° (vgl. SCHULTZ, Farbstofftabellen, 5. Aufl. [Berlin 1920], S. 155). Bei 50-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin und überschüssiger konz. Salzsäure im Wasserbade entsteht neben 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan 4-Dimethylamino-benzhydrol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (ALBRECHT, *B.* **21**, 3293; KALLE & Co., D. R. P. 45806; *Frdl.* **2**, 26). Aus Benzaldehyd und Äthylanilin erhielt SCHIFF (*A. Spl.* **3**, 363) Benzal-bis-äthylanilin $C_6H_5\cdot CH[N(C_2H_5)\cdot C_6H_5]_2$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Diäthylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *B.* **14**, 2521; DÖBNER, *A.* **217**, 265) oder Alkalidisulfat (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 23775; *Frdl.* **1**, 44) oder Salzsäure (vgl. SCHULTZ, Farbstofftabellen, 5. Aufl. [Berlin 1920], S. 158) entsteht 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylmethan (Leukobase des Brillant-

[1]) Vgl. auch die Abhandlung von M. MAYER (*G.* **42** I, 50), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

grüns). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Diphenylamin und $ZnCl_2$ entsteht 4.4'-Bis-phenylamino-triphenylmethan (MELDOLA, *Soc.* **41**, 192). Mit Triphenylamin entsteht bei Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur 4.4'-Bis-diphenyl-amino-triphenylmethan (HAEUSSERMANN, *B.* **39**, 2764). Einw. von Benzaldehyd auf Benzalanilin und KCN s. S. 200. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 4-Phenyl-semi-carbazid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ mit Benzaldehyd entsteht 4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid (CURTIUS, HOFMANN, *J. pr.* [2] **53**, 526). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Benz-aldehyd mit 4-Phenyl-semicarbazid (in Gegenwart von $FeCl_3$) entsteht Diphenyltriazolon $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N\cdot NH\\ C_6H_5\cdot C:N\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3876) (YOUNG, *Soc.* **67**, 1064). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Thiocarbanilid bildet sich Benzalanilin (SCHIFF, *A.* **148**, 336). Aus Benzaldehyd und m-Chlor-anilin wurde Benzal-m-chlor-anilin erhalten (LACHOWICZ, *M.* **9**, 697). Ein Triphenyl-methanderivat konnte aus Benzaldehyd und m-Chlor-anilin nicht dargestellt werden (KOCK, *B.* **20**, 1563). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. p-Chlor-anilin entsteht Benzal-p-chlor-anilin; analog entsteht mit p-Brom-anilin Benzal-p-brom-anilin (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 829, 831). Beim Auflösen von m-Nitro-anilin in Benzaldehyd bildet sich Benzal-m-nitro-anilin (LAZORENKO, *J.* **1870**, 759; Ж. **3**, 214; *Z.* **1871**, 287; vgl. v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2053 Anm.). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. p-Nitro-anilin auf 120—130° entsteht Benzal-p-nitro-anilin (v. MI., ROHDE, *B.* **25**, 2053). Läßt man eine Lösung von p-Nitro-anilin in überschüssigem Benzaldehyd stehen, so wird [α-Oxy-benzyl]-4-nitro-anilin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ gebildet (v. MI., Ro., *B.* **25**, 2054; vgl. DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 987); das Hydrochlorid dieser Ver-bindung erhält man aus Benzaldehyd und salzsaurem p-Nitro-anilin in konz. wäßr. Lösung bei Zusatz von etwas Salzsäure (DI., ZOE., *B.* **35**, 989). Läßt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in einem Gemisch von Alkohol und Äther stehen, so erhält man Benzal-bis-[4-nitro-anilin] $C_6H_5\cdot CH[NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2]_2$ (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 833). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und o-Toluidin entsteht Benzal-o-toluidin (ÉTARD, *Bl.* [2] **39**, 530). Erhitzt man äqui-molekulare Mengen Benzaldehyd, o-Toluidin und salzsaures o-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 110—120°, so erhält man 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (ULLMANN, *J. pr.* [2] **36**, 252). Dimethyl-o-toluidin wirkt in Gegenwart von $ZnCl_2$ selbst bei 120—130° nur langsam auf Benzaldehyd ein (O. FISCHER, *B.* **13**, 807). Beim Erhitzen von 2 Tln. Benz-aldehyd mit 5 Tln. Dimethyl-m-toluidin und $ZnCl_2$ auf 120—130° wird 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-triphenylmethan gebildet (O. FI., *B.* **13**, 808; vgl. NOELTING, *B.* **34**, 825). Benzaldehyd kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin bei 100° zu Benzal-p-toluidin (SCHIFF, *A.* **140**, 96; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **34**, 825). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und konz. Salzsäure (UL., *J. pr.* [2] **36**, 263) oder von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 110° bis 120° (UL., *J. pr.* [2] **36**, 255) entsteht 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan; im zweiten Falle wurde daneben ein Öl isoliert, welches durch Kochen mit Natronlauge und Destillation die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2$ (s. bei p-Toluidin, Syst. No. 1683) lieferte (UL., *J. pr.* [2] **36**, 267). Erhitzt man Benzaldehyd, p-Toluidin und dessen Hydrochlorid auf 200—220°, so erhält man 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3091) und 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092) (UL., *B.* **36**, 1020). Benzaldehyd ver-bindet sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ selbst bei 120—130° nicht mit Dimethyl-p-toluidin (O. FI., *B.* **13**, 807). Bei mehrmonatigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzylamin in wäßr.-alkoh. Natronlauge entsteht ein Gemisch zweier stereo-isomerer α-Oxy-α'-amino-α.α'-diphenyl-äthane $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1859) (ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 1529; *A.* **307**, 93). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Benzylamin in äther. Lösung bildet sich Benzalbenzylamin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (MASON, WINDER, *Soc.* **65**, 191). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Äthyl-benzyl-anilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder konz. Schwefelsäure oder wasserfreier Oxalsäure entsteht 4.4'-Bis-[äthyl-benzyl-amino]-triphenylmethan (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 588). Reak-tion zwischen α-Naphthylamin, schwefliger Säure und Benzaldehyd s. PAPASOGLI, *A.* **171**, 138. Reaktion zwischen Thionyl-α-naphthylamin, Anilin und Benzaldehyd s. MICHAELIS, *A.* **274**, 254. Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Dimethyl-α-naphthyl-amin in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder wasserfreier Oxalsäure auf 110—120°, so wird Phenyl-bis-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-methan gebildet (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* **21**, 3128). Versetzt man eine konz. wäßr. Lösung von salzsaurem β-Naphthylamin mit Benzaldehyd und etwas konz. Salzsäure, so entsteht das Hydrochlorid des [α-Oxy-benzyl]-β-naphthyl-amins $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 989). Versetzt man eine heiße alkoh. Lösung von β-Naphthylamin mit Benzaldehyd, so erhält man Benzal-β-naphthylamin (CLAISEN, *A.* **237**, 273). Erhitzt man molekulare Mengen von Benzaldehyd, β-Naphthylamin und dessen Hydrochlorid in wenig Alkohol im Autoklaven bei 10 Atm. Überdruck, so ent-steht ms-Phenyl-dibenzoacridin-dihydrid (Syst. No. 3097) (HAASE, *B.* **36**, 591). Läßt man

Benzaldehyd mit einer Lösung von Äthyl-β-naphthylamin in Eisessig stehen, so wird die Verbindung $C_6H_5\cdot CH[O\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_{10}H_7]_2$ (?) (Syst. No. 1725) gebildet (MORGAN, *Soc.* **77**, 1214).

Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin auf 120^0 entsteht N.N'-Dibenzal-äthylendiamin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (MASON, *B.* **20**, 270); analog verläuft die Reaktion mit Propylendiamin (STRACHE, *B.* **21**, 2361). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin bis zum Sieden entsteht 1.2.3-Triphenyl-glyoxalin-tetrahydrid (Syst. No. 3470) (MOOS, *B.* **20**, 732). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in eine alkoh. Suspension von 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiamin unter Kühlung entsteht Benzal-o-phenylendiamin (HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1498). Mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd erhält man auf diese Weise nach mehrtägigem Stehen des primären öligen Reaktionsproduktes Dibenzal-o-phenylendiamin (HI., KO., *B.* **29**, 1499). Schüttelt man 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Phenylendiamin und läßt längere Zeit stehen, so erhält man 2-Phenyl-1-benzyl-benzimidazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3487) (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **11**, 1653; vgl. HI., KO., *B.* **29**, 1499). Erhitzt man Benzaldehyd mit N-Methyl-o-phenylendiamin in Gegenwart von etwas Alkohol im Wasserbade und fällt die alkoh. Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasser, so erhält man nach längerem Stehen 1-Methyl-2-phenyl-benzimidazol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2842). Beim Vermischen von Benzaldehyd mit N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin entsteht 1.3-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol-dihydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3486) (O. FI., RIGAUD, *B.* **34**, 4203). Beim Versetzen einer wäßr. Suspension von 1 Mol.-Gew. m-Phenylendiamin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd entsteht Dibenzal-m-phenylendiamin (R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2366). Reaktion zwischen Benzaldehyd, m-Phenylendiamin und Brenztraubensäure s. S. 200. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin auf $110-120^0$ erhält man Dibenzal-p-phenylendiamin (LA., *B.* **11**, 599). Einw. von p-Phenylendiamin und KCN auf Benzaldehyd s. S. 200. Benzaldehyd und N.N-Dibenzyl-p-phenylendiamin verbinden sich zu N.N-Dibenzyl-N'-[α-oxy-benzyl]-p-phenylendiamin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1769) (MATZUDAIRA, *B.* **20**, 1615). Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit einer wäßr. Suspension von 1 Mol.-Gew. 2.4-Diamino-toluol entsteht ein Amino-benzalamino-toluol (OEHLER, D. R. P. 43714; *Frdl.* **2**, 104; R. ME., GR., *B.* **32**, 2358). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 2.4-Diamino-toluol auf 100^0 wurde 2.4-Bis-benzalamino-toluol gewonnen (SCHIFF, *A.* **140**, 98). Versetzt man eine warme alkoh. Lösung von je 1 Mol.-Gew. 2.4-Diamino-toluol und dessen Hydrochlorid mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, so entsteht 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (R. ME., GR., *B.* **32**, 2357; vgl. auch OEHLER, D. R. P. 43714, 43720; *Frdl.* **2**, 104, 106). Durch Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. 3.4-Diamino-toluol auf 140^0 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer verd. Salzsäure erhält man das 5 oder 6-Methyl-2-phenyl-1-benzyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) (LADENBURG, *B.* **11**, 591; vgl. HINSBERG, *B.* **19**, 2026). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von o-Amino-benzylamin mit etwas überschüssigem Benzaldehyd im Wasserbade entsteht 2-Phenyl-chinazolintetrahydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH}{NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3486) (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 126). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Benzidin mit Benzaldehyd wurde Dibenzalbenzidin erhalten (SCHIFF, *B.* **11**, 832; SCHIFF, VANNI, *A.* **258**, 375).

Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit β-Oxy-äthylamin in äther. Lösung in Gegenwart von Pottasche im Wasserbade entsteht 2-Phenyl-oxazolidin $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-O}{H_2C\cdot NH}>CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4194) (KNORR, MATTHES, *B.* **34**, 3487); analog verläuft die Reaktion mit Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin und Isobutyl-[β-oxy-äthyl]-amin (KN., MA.). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 4-Amino-2-methyl-pentanol-(2) im Druckrohr auf 120^0 entsteht 4.6.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydrometoxazin $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)-O}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 4194) (KOHN, *M.* **26**, 956). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Diacetonalkamin $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ im Druckrohr auf 140^0 erhält man 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-tetrahydrometoxazin (KOHN, *M.* **25**, 858). Benzaldehyd kondensiert sich mit o-Amino-phenol beim Erwärmen im Wasserbade zu o-Benzalamino-phenol (PICTET, ANKERSMIT, *A.* **266**, 140). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit einer verd. schwefelsauren Lösung von m-Dimethylamino-phenol und Alkohol im Wasserbade erhält man 2.2'-Dioxy-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 251). Über die Kondensation von Benzaldehyd mit alkylierten m-Amino-phenolen zu Leukobasen von Triphenylmethanfarbstoffen vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 62574; *Frdl.* **2**, 66; **3**, 98. Benzaldehyd liefert mit p-Amino-phenol in essigsaurer (HAEGELE, *B.* **25**,

2753) oder alkoh. (PHILIPP, *B.* **25**, 3248) Lösung p-Benzalamino-phenol. Einw. von p-Amino-phenol und KCN auf Benzaldehyd s. S. 200.

Benzaldehyd reagiert mit Aminoaceton in verd. Natronlauge unter Bildung von 2-Methyl-5-styryl-pyrazindihydrid (?) $CH_3 \cdot C\!\!<\!\!{N \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot N}\!\!>\!\!C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3485) (ALEXANDER, *M.* **25**, 1074). Beim Kochen von Benzaldehyd mit einer alkoh. Lösung von saurem oxalsaurem Diacetonamin $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ erhält man das Oxalat des 2.2-Dimethyl-6-phenyl-4-oxo-piperidins $C_6H_5 \cdot HC\!\!<\!\!{NH \cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2 —— CO}\!\!>\!\!CH_2$ (Syst. No. 3183) (HEINTZ, *A.* **193**, 63; E. FISCHER, *B.* **16**, 2237). Beim Stehenlassen molekularer Mengen Benzaldehyd und p-Amino-acetophenon in alkoh. Lösung entsteht p-Benzalamino-acetophenon; kondensiert man in Gegenwart von alkoh. Kali, so erhält man — ohne Rücksicht auf die angewandten Mengen der reagierenden Verbindungen — 4-Benzalamino-ω-benzal-acetophenon $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 391).

Benzaldehyd kondensiert sich mit Glycin in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der Natriumsalze zweier diastereoisomerer β-Oxy-α-benzalamino-β-phenyl-propionsäuren $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1911) und zweier diastereoisomerer α-Oxy-α'-benzalamino-dibenzyle $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1859) (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 36, 41; ERL. jun., *A.* **307**, 80, 114; **337**, 212). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin auf 130° wird Benzylamin gebildet (CURTIUS, LEDERER, *B.* **19**, 2462; vgl. dazu ERL. jun., *B.* **30**, 1528; *A.* **307**, 94). Über die Einw. von Benzaldehyd auf Glycin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat s. S. 200, auf Glycinäthylester und KCN s. S. 200, auf Kreatin und Essigsäureanhydrid s. S. 200, auf Hippursäure und Essigsäureanhydrid s. S. 200. Benzaldehyd liefert mit Anilinoessigsäurenitril in Gegenwart von alkoh. Kalilauge zwei stereoisomere Formen des Anilinoessigsäure-benzalamids $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1646) und in geringer Menge α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-propionsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1657) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2709). Einw. von Benzaldehyd auf Anilinoessigsäurenitril und KCN s. S. 200. Einw. von Benzaldehyd auf β-Amino-crotonsäure-äthylester und auf β-Amino-crotonsäure-nitril s. S. 195. Benzaldehyd liefert mit Anthranilsäure Benzalanthranilsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). Einw. von Benzaldehyd auf Anthranilsäure und KCN s. S. 200. Aus Benzaldehyd und m-Amino-benzoesäure in wäßr. Suspension bilden sich m-[α-Oxy-benzyl-amino]-benzoesäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ und m-Benzalamino-benzoesäure $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3521). Mit α-Amino-phenylessigsäure-nitril entsteht α-Benzal-amino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (PLÖCHL, *B.* **14**, 1143). Sättigt man eine äther. Lösung von Benzaldehyd und α-Amino-phenylessigsäure-nitril mit Chlorwasserstoff, unter Kühlung, so bildet sich 2.4-Diphenyl-imidazol (Syst. No. 3488) (MINOVICI, *B.* **29**, 2104). Beim Kochen von Benzaldehyd mit α-Anilino-phenylessigsäure-nitril und alkoh. Kali entstehen zwei stereoisomere α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamide $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) und in geringer Menge α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1916) (v. MI., PL., *B.* **31**, 2701). Einw. von Benzaldehyd auf α-Anilino-phenylessigsäure-nitril und KCN s. S. 200.

Beispiele für gleichzeitige Einwirkung von Oxyverbindungen oder Oxoverbindungen oder Carbonsäuren bezw. deren Derivaten einerseits und Aminen oder Oxyaminen oder Aminocarbonsäuren bezw. deren Derivaten andererseits auf Benzaldehyd. Benzaldehyd kondensiert sich mit α-Naphthol und Anilin in Alkohol zum Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid der Formel I (Syst. No. 4205)

I. [Naphthalinring] $—CH(C_6H_5)—N \cdot C_6H_5$ / $—O—CH \cdot C_6H_5$ II. [Naphthalinring] $—CH(C_6H_5)—N \cdot C_6H_5$ / $—O—CH \cdot C_6H_5$

(BETTI, *G.* **31** II, 211). Mit β-Naphthol und Anilin in wenig Alkohol entsteht das Triphenyl-naphthometoxazin-dihydrid der Formel II (BE., *G.* **30** II, 314; vgl. BE., *G.* **31** I, 377, 381); analoge Verbindungen erhält man, wenn man statt Anilin Methylamin, Äthylamin oder p-Toluidin anwendet (BE., *G.* **31** II, 175, 182, 183). Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit β-Naphthol und Isoamylamin oder Benzylamin in Alkohol wurde neben dem entsprechenden Naphthometoxazin-Derivat auch 1-[α-Isoamylamino-benzyl]-naphthol-(2) bezw. 1-[α-Benzylamino-benzyl]-naphthol-(2) erhalten (BE., *G.* **31** II, 176, 179). Benzaldehyd liefert mit Diacetyl und Anilin in Eisessig im Wasserbade Dicinnamoyl-dianil $C_6H_5 \cdot CH:$

$CH\cdot(C:N\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4287). Aus Benzaldehyd, Acetylbenzoyl und Anilin in Alkohol im Wasserbade bildet sich die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH[CH(OH)\cdot C_6H_5]_2$ (Bo., Ti., *B.* **42**, 4284); bei Anwendung von Acetylanisoyl entsteht das Dianil des Anisoyl-cinnamoyls $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (Bo., Ti., *B.* **42**, 4286). Benzaldehyd gibt mit KCN und salzsaurem Anilin in Alkohol (CECH, *B.* **11**, 246) oder besser in Äther (BUCHERER, D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415; Bu., GROLÉE, *B.* **39**, 992) α-Anilino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. Analoge Produkte entstehen mit o-Toluidin, p-Toluidin und β-Naphthylamin (Bu., Gr.). Aus Benzaldehyd, KCN und Benzalanilin in Alkohol bilden sich zwei stereoisomere α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamide $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) und α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1916) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2700); analoge Verbindungen erhält man bei Anwendung anderer Alkyliden- bezw. Aryliden-amine (v. Mi., Pl., *B.* **29**, 1736; **31**, 2707, 2708, 2711, 2716). Bei der Einw. von KCN und salzsaurem p-Phenylendiamin auf Benzaldehyd in Benzol entsteht N·N′-Bis-[α-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_6H_4[NH\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5]_2$ (Bu., Gr., *B.* **39**, 1001). Aus Benzaldehyd, KCN und salzsaurem p-Amino-phenol in Benzol erhält man N-[α-Cyan-benzyl]-p-amino-phenol $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$; eine analoge Verbindung gibt p-Anisidin (Bu., Gr., *B.* **39**, 999, 1000). Benzaldehyd reagiert mit KCN und salzsaurem Glycinäthylester in Äther im direkten Sonnenlicht unter Bildung des salzsauren N-[α-Cyan-benzyl]-glycin-äthylesters $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + HCl$ (Syst. No. 1905) (STADNIKOW, *B.* **41**, 4364; Ж. **40**, 1639; *C.* **1909** I, 370). Mit wäßr. alkoh. KCN und Anilinoessigsäurenitril liefert Benzaldehyd α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-propionsäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1657) (v. Mi., Pl., *B.* **31**, 2710). Aus Benzaldehyd, KCN und Anthranilsäure in Äther oder Benzol erhält man [α-Cyan-benzyl]-anthranilsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bu., D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415; Bu., Gr., *B.* **39**, 989). Benzaldehyd, KCN und α-Anilino-phenylessigsäure-nitril liefern in wäßr.-alkoh. Lösung α-Oxy-α-benzalamino-β-anilino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1916) (v. Mi., Pl., *B.* **31**, 2701). Beim Stehen von Benzaldehyd mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Glycin resultiert 5-Oxo-2-methyl-4-benzal-oxazol-dihydrid $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot N:C\cdot CH_3\\ CO-O\end{matrix}$ (Syst. No. 4280) (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 49; vgl. E. jun., *A.* **337**, 266). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Kreatin bildet sich Benzal-acetyl-kreatinin $C_6H_5\cdot CH:C\begin{matrix}\diagup N(CH_3)\cdot C:NH\\ \diagdown CO\text{———}N\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3592) (E. jun., *A.* **284**, 51). Aus Benzaldehyd, Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht 5-Oxo-2-phenyl-4-benzal-oxazol-dihydrid (Syst. No. 4284) (PLÖCHL, *B.* **16**, 2815; ERLENMEYER sen., *A.* **275**, 3; REBUFFAT, *G.* **19**, 55; vgl. E. jun., *A.* **337**, 265). Die Kondensation von Benzaldehyd mit Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) und Diäthylamin führt zur Verbindung $[(C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS-]_2$ (S. 217); analoge Verbindungen entstehen bei Anwendung anderer sekundärer Amine (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Brenztraubensäure und Anilin in siedender alkoh. Lösung entstehen 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3765) und wenig 5-Oxo-4-phenylimino-1.2-diphenyl-pyrrolidin $C_6H_5\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH_2\text{——}C:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3221); dieses entsteht als Hauptprodukt, wenn man in äther. Lösung in der Kälte arbeitet (DÖBNER, GIESECKE, *A.* **242**, 290; vgl.: GARZAROLLI-TURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* [8] **12**, 16; BORSCHE, *B.* **41**, 3886); analoge Chinolin- bezw. Pyrrolidin-Derivate entstehen bei Verwendung von anderen primären aromatischen Aminen (Dö., GIE., *A.* **242**, 295, 298; Dö., *A.* **249**, 104, 107; Dö., KUNTZE, *A.* **249**, 109; Dö., FETTBACK, *A.* **281**, 1; Bor., *B.* **41**, 3887). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und m-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:N\text{——}\diagdown & & \diagup\text{——}N:C\cdot C_6H_5\\ HC\cdot C(CO_2H)\diagup & C_6H_2 & \diagdown C(CO_2H)\cdot CH\end{matrix}$ (Syst. No. 3682) (Dö., FERBER, *A.* **281**, 16). Durch Erwärmen molekularer Mengen von Acetessigester und Anilin, Zusatz von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und weiteres Erwärmen wird die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1916) gebildet (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 601). Benzaldehyd kondensiert sich beim Erwärmen mit Oxalessigester und Anilin zu 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{matrix}OC\text{————}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3367) (SCH., BE., *B.* **30**, 603; SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 49); analoge Produkte bilden sich, wenn man statt Anilin Methylamin, Allylamin, Benzylamin oder p-Toluidin in Reaktion bringt (SCH., BE., *B.* **30**, 603; SI., Co., *C. r.* **139**, 211; *A. ch.* [8] **12**, 44, 46, 48); bei Anwendung von β-Naphthylamin entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1918)

und geringe Mengen der Verbindung $\begin{array}{l} C_{10}H_7\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_{10}H_7\cdot N:C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 3367) (SI., Co., *C. r.* **139**, 298; SI., MAUGUIN, *C. r.* **143**, 427; *A. ch.* [8] **13**, 367). Mit Acetondicarbonsäurediäthylester und Methylamin liefert Benzaldehyd ein Gemisch von zwei stereoisomeren 4-Oxo-1-methyl-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-3.5-diäthylestern (Syst. No. 3368) (PETRENKO-KRITSCHENKO, LEWIN, *B.* **40**, 2884; PE.-KR., *B.* **42**, 3684); analoge Produkte erhält man, wenn man statt Methylamin Äthylamin verwendet (PE.-KR., *B.* **42**, 3688).

Beispiele für Einwirkung von organischen Hydroxylaminverbindungen, Hydrazinverbindungen, Azoverbindungen und Triazenen. Benzaldehyd liefert bei gelindem Erwärmen mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin in wenig Alkohol salzsaures N-Methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (BECKMANN, *A.* **365**, 205). Analog erhält man mit salzsaurem N-Phenyl-hydroxylamin salzsaures N-Phenyl-isobenzaldoxim (BE., *A.* **365**, 203). N-Phenyl-isobenzaldoxim entsteht auch beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer wäßr. Lösung von N-Phenyl-hydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **27**, 1556) oder bei gelindem Erwärmen von Benzaldehyd mit N-Phenyl-hydroxylamin (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 38). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylhydrazin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd entsteht Benzaldehyd-methylhydrazon $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH_3$; wendet man überschüssiges Benzaldehyd an, so erhält man Tribenzal-bis-methylhydrazin $[C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_5$ (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 61). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf das Basengemisch, welches durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Hydrazinhydrat entsteht, wurden drei Verbindungen $C_9H_{10}N_2$, $C_{23}H_{22}N_4$ und $C_{32}H_{32}N_6$ (S. 208, 209) gewonnen (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **67**, 143). Benzaldehyd reagiert heftig mit Phenylhydrazin unter Bildung von α-Benzaldehydphenylhydrazon (Syst. No. 1958) (E. FISCHER, *A.* **190**, 134). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Hydrazobenzol in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Dibenzalbenzidin (CLEVE, *Bl.* [2] **45**, 188). Beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Acetessigester-phenylhydrazon wird Benzal-bis-[methyl-phenyl-pyrazolon] $\left[C_6H_5\cdot N\langle\begin{array}{l}CO\cdot CH\\ N:C\cdot CH_3\end{array}\right]_2 CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4142) gebildet (LACHOWICZ, *M.* **17**, 356). Einw. von Benzaldehyd auf Säurehydrazide s. bei Einw. der entsprechenden Carbonsäuren. Einw. von Benzaldehyd auf Phenylsemicarbazid s. S. 197. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Benzolsulfonsäurephenylhydrazid (Syst. No. 2067) in alkoh.-alkal. Lösung entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 323). Beim Versetzen einer siedenden Mischung von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) und Wasser mit Benzaldehyd bildet sich die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 2082) (BILTZ, MAUÉ, SIEDEN, *B.* **35**, 2005; vgl. PFÜLF, *A.* **239**, 218). Über Einw. von Benzaldehyd auf 4.4'-Dihydrazino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2082) vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 46321; *Frdl.* **2**, 479. Beim Erwärmen mit p-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$ in Eisessig entsteht 4-Benzalhydrazino-azobenzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2188) (TRÖGER, BERLIN, FRANKE, *Ar.* **244**, 328). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Azobenzol im Druckrohr auf 205—210° entsteht Benzanilid (vgl. Lwow, Ж. **23**, 362); erhitzt man in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 130—135°, so wird Dibenzalbenzidin gebildet (BARSILOWSKI, Ж. **23**, 48, 56; *J.* **1891**, 1042). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Benzolazoameisensäureamid $C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2092) im geschlossenen Rohr auf 120° erhält man das Diphenyltriazolon $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N\cdot NH\\ C_6H_5\cdot C{=}N\end{array}\rangle CO$ (Syst. No. 3876) (YOUNG, *Soc.* **67**, 1067). Bei der Einw. von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol auf kalten überschüssigen Benzaldehyd entsteht das Methyl-phenyl-p-tolyl-benzotriazin-dihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3812) (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 505; vgl. BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1103). Analoge Verbindungen erhält man mit 1-Benzolazo-naphthyl-amin-(2) (GO., RO., *B.* **23**, 506; vgl. auch MELDOLA, *Soc.* **57**, 329; ME., FORSTER, *Soc.* **59**, 679), mit Chrysoidin (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2596; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76491; *Frdl.* **4**, 80), mit 2.4-Diamino-3-methyl-azobenzol (PERUCCHETTI, *C.* **1902** I, 349). Benzaldehyd reagiert mit Phenyltriazen (Syst. No. 2228) in äther. Lösung unter Bildung von Benzalanilin (DIMROTH, *B.* **40**, 2389).

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_3\langle\begin{array}{l}N{=}N\cdot CH\cdot C_6H_5\\ N{-}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}$ — Benzotriazinring: =N—CH·C₆H₅, N·C₆H₄·CH₃]

Beispiele für Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Thiophen in Petroläther, bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Phenyl-di-thienyl-(2)-methan (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2677) (TÖHL, NAHKE, *B.* **29**, 2205); analog verläuft die Reaktion mit 2-Jod-thiophen (NA., *B.* **30**, 2037). Benzaldehyd kondensiert sich beim Erwärmen mit 3-Oxycumaron (Syst. No. 2385) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu 3-Oxo-2-benzal-cumaran $C_6H_4\langle\begin{array}{l}O\\CO\end{array}\rangle C:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2468) (FRIED-

$$\begin{array}{l} HC\text{——}CH\quad HC\text{——}CH \\ HC\diagdown_S\diagup C\cdot CH\cdot C\diagdown_S\diagup CH \\ \qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

LÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1082; vgl. FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1759). Analoge Verbindungen werden erhalten mit 3-Oxy-4.6-dimethoxy-cumaron (Syst. No. 2419) (FR., SCHNELL, *B.* **30**, 2154; vgl. Ko., TAMBOR, *B.* **32**, 2265) und mit 3.6.7-Trioxy-cumaron (Syst. No. 2419) (FR., RÜDT, *B.* **29**, 879; vgl. KESSELKAUL, Ko., *B.* **29**, 1890). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 3-Oxy-thionaphthen (Syst. No. 2385) in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure erhält man 3-Oxo-2-benzal-thionaphthen-dihydrid $C_6H_4<{S \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2468) (FR., *M.* **30**, 349). Aus Benzaldehyd und labilem $\beta.\gamma$-Diphenyl-crotonlacton $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5) \\ H_2C\text{——}CO \end{matrix}>O$ (Syst. No. 2468) entsteht in Gegenwart geringer Mengen Anilin oder Piperidin $\beta.\gamma$-Diphenyl-α-benzal-crotonlacton (Syst. No. 2473); dieses entsteht auch aus Benzaldehyd und dem stabilen $\beta.\gamma$-Diphenyl-crotonlacton $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH(C_6H_5) \\ HC\text{——}CO \end{matrix}>O$, wenn man Piperidin als Kondensationsmittel benutzt (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 166). Einw. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat s. S. 192.

Benzaldehyd liefert beim Vermischen mit Piperidin Phenyl-dipiperidino-methan $C_6H_5\cdot CH(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) (LAUN, *B.* **17**, 678; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 130). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Piperidin und Ameisensäure auf 180° entsteht N-Benzyl-piperidin (Syst. No. 3038) (WALLACH, *A.* **343**, 74). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit N-Benzoyl-piperidin im geschlossenen Rohr auf 240—250° entstehen 3.5-Dibenzyl-pyridin (Syst. No. 3090), 2 (oder 4).3.5-Tribenzyl-pyridin (Syst. No. 3094) und Benzoesäure (RÜGHEIMER, *B.* **25**, 2421; *A.* **280**, 41). Erhitzt man Benzaldehyd mit 1-Phenyl-pyrrol und etwas Kaliumdisulfat auf 120°, so entstehen neben Farbstoffen die Verbindung $\begin{matrix} HC\text{——}C \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C \end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\text{——}CH \end{matrix}$ (s. bei 1-Phenyl-pyrrol, Syst. No. 3048), und die Verbindung $(C_{16}H_{13}N)_x$ (s. bei 1-Phenyl-pyrrol) (FEIST, *B.* **35**, 1654). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 2-Methyl-pyridin und Wasser im geschlossenen Rohr auf 125° entsteht 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3115); erhitzt man auf 160°, so wird 2-Styryl-pyridin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3087) gebildet (LÖFFLER, GRUNERT, *B.* **40**, 1342; vgl. ROTH, *B.* **33**, 3478). Erhitzt man Benzaldehyd mit 2-Methyl-pyridin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 220—225°, so erhält man 2-Styryl-pyridin (BAURATH, *B.* **20**, 2719; **21**, 818) und eine Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC \\ C_6H_5\cdot HC \end{matrix}>CH\cdot C_5H_4N$ (?) (Syst. No. 3091) (LADENBURG, *B.* **36**, 118). Beim Erhitzen von Benzaldehyd und 4-Methyl-pyridin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 220—230° bildet sich 4-Styryl-pyridin (FR., *B.* **38**, 159). Mit 2.6-Dimethyl-pyridin entstehen in analoger Reaktion 2-Methyl-6-styryl-pyridin (Syst. No. 3087) und 2.6-Distyryl-pyridin (Syst. No. 3092) (SCHUSTER, *B.* **25**, 2398). Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2 Tln. 1-Methyl-indol in Gegenwart von wenig $ZnCl_2$ im Wasserbade erfolgt Kondensation zu Phenyl-bis-[1-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3493) (E. FISCHER, *A.* **242**, 377). Analog erhält man beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2 Tln. 2-Methyl-indol auf 100° Phenyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (E. FI., *A.* **242**, 373). Läßt man äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure aufeinander einwirken, so entsteht 2-Methyl-3-benzal-indolenin $C_6H_4<{C(:CH\cdot C_6H_5) \atop N}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3089) (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2646). Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit $2^1/_2$ Tln. 3-Methyl-indol (Skatol) auf 100° bildet sich Phenyl-bis-[3-methyl-indolyl]-methan (WENZING, *A.* **239**, 241). Benzaldehyd gibt im Sonnenlicht mit 1 Mol.-Gew. Chinolin 1-Benzoyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3070) (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 384), mit 1 Mol.-Gew. Chinaldin 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-chinolin $C_6H_4<{CH=CH \atop N=C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3118) (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 386). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Chinaldin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 120—170° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2008; JACOBSEN, REIMER, *B.* **16**, 2606) oder in Gegenwart von konz. Salzsäure auf 100° (NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2750) entsteht 2-Styryl-chinolin (Syst. No. 3090); erhitzt man Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Chinaldin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 150—160°, so wird neben geringen Mengen von 2-Styryl-chinolin Benzal-dichinaldin $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_9H_6N)_2$ (Syst. No. 3495) gebildet (KOENIGS, *B.* **32**, 3602). In analoger Weise erhält man mit Lepidin 4-Styryl-chinolin (DÖBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1646) und Benzal-dilepidin (KOE., *B.* **32**, 3602). Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit 2.6-Dimethyl-chinolin auf 150—175° wurde 6-Methyl-2-styryl-chinolin (GASDA, *B.* **38**, 3700), mit 2.8-Dimethyl-chinolin im geschlossenen Rohr auf 150—155° 8-Methyl-

2-styryl-chinolin (HOFFMANN, *B.* **38**, 3709) erhalten. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit ms-Methyl-acridin im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht ms-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-acridin (Syst. No. 3121) (FRIEDLÄNDER, *B.* **38**, 2840). Erhitzt man Benzaldehyd mit 3-Oxy-indol (Syst. No. 3113) auf 60° und nach Beendigung der Reaktion auf 120°, so erhält man 3-Oxo-2-benzal-indolin $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3188) (BAEYER, *B.* **16**, 2197). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 2-Oxo-indolin (Syst. No. 3183) in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin entsteht 2-Oxo-3-benzal-indolin $C_6H_4<{C:CH\cdot C_6H_5 \atop NH}>CO$ (Syst. No. 3188) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1036). Bei 16-tägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Vinyldiacetonamin (Syst. No. 3179) in mit HCl gesättigtem Eisessig wird Benzal-vinyldiacetonamin $C_6H_5\cdot HC:C<{CH(CH_3)\cdot NH \atop CO\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3184) gebildet (PAULY, RICHTER, *B.* **41**, 465). Aus Benzaldehyd und Triacetonamin (Syst. No. 3179) erhält man nach 1-monatigem Stehen in mit HCl gesättigtem Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{22}ONCl$ (s. bei Triacetonamin) (PAU., RI., *B.* **41**, 466). Benzaldehyd reagiert mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in Gegenwart von $KHSO_4$ bei 120° unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot CH\left[{-C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}\right]_2$ (Syst. No. 3674) (FEIST, *B.* **35**, 1651); analog verläuft die Reaktion mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und 2.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (FEIST, *B.* **35**, 1653).

Einw. von Diazomethan auf Benzaldehyd s. S. 184. Benzaldehyd liefert mit 3-Methyl-pyridazin bei 130—140° 3-Styryl-pyridazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3486) (POPPENBERG, *B.* **34**, 3267). Benzaldehyd und 4-Methyl-pyrimidin kondensieren sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 150° zu 4-Styryl-pyrimidin (Syst. No. 3486) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **36**, 3383). In analoger Reaktion liefert 2.4-Dimethyl-pyrimidin 2.4-Distyryl-pyrimidin (Syst. No. 3491) (GA., CO., *B.* **36**, 3384). Mit 2.5-Dimethyl-pyrazin und etwas $ZnCl_2$ liefert Benzaldehyd bei 200° 2-Methyl-5-styryl-pyrazin (Syst. No. 3486) und 2.5-Distyryl-pyrazin (Syst. No. 3491) (FRANKE, *B.* **38**, 3724). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit 2.5-Dimethyl-benzimidazol auf 200° bildet sich 5-Methyl-2-styryl-benzimidazol (Syst. No. 3488) (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 315). Benzaldehyd kondensiert sich beim Erhitzen mit Pyrazolon (Syst. No. 3559) im Anilindampf zu 4-Benzal-pyrazolon-(5) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \\ HC:N \end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3569) (KNORR, *B.* **29**, 256; vgl. v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 46). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) auf 140° entsteht 3-Methyl-1-phenyl-4-benzal-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3569) (KNORR, *A.* **238**, 179). Läßt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in Benzol 24—48 Stdn. stehen, so erhält man Benzal-bis-[methyl-phenyl-pyrazolon] $\left[C_6H_5\cdot N<{CO\cdot CH- \atop N:C\cdot CH_3}\right]_2 CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4142) (LACHOWICZ, *M.* **17**, 357). In Gegenwart von geringen Mengen Benzaldehyd oxydiert sich 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in alkoh. Ammoniak zu Rubazonsäure

$$\begin{matrix} N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N \\ CH_3\cdot C\text{————}CH\cdot N:C\text{————}C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

(Syst. No. 3774) (BETTI, *G.* **36** II, 427; **37** II, 91). Mit 2.3-Dimethyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Antipyrin) reagiert Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von Benzal-bis-antipyrin (Syst. No. 4142) (KNORR, *A.* **238**, 214). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Barbitursäure im Wasserbade erfolgt Kondensation zu Benzalbarbitursäure $C_6H_5\cdot CH:C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3623) (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1340). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf 4-Amino-urazol (Syst. No. 3888) in wäßr. Lösung entsteht 4-Benzalamino-urazol (Syst. No. 3888) (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 485; vgl. BUSCH, *B.* **40**, 2093). Benzaldehyd liefert mit 5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin (Syst. No. 4279) in siedender alkoh. Lösung 5-Oxo-3-phenyl-4-benzal-isoxazolin (Syst. No. 4284) (WAHL, MEYER, *C. r.* **146**, 638; *Bl.* [4] **3**, 952). Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. 2-Amino-thiazol (Syst. No. 4272) erfolgt Kondensation zu $C_6H_5\cdot CH\left(-N:C<{S\text{——}CH \atop NH\cdot CH}\right)_2$ (Syst. No. 4272) (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 824, 834). Benzaldehyd liefert mit Senfölessigsäure $\begin{matrix} H_2C\text{——}S \\ OC\cdot NH \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 4298) und Natron in Wasser + Alkohol α-carbaminylsulfhydryl-zimtsaures Natrium $C_6H_5\cdot CH:C(CO_2Na)\cdot$

$S \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1081) (ANDREASCH, *M.* **10**, 73). Analog verläuft die Reaktion mit Pseudothiohydantoin $\begin{matrix} H_2C\text{—}S \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH$ (Syst. No. 4298) unter Bildung von α-guanylsulfhydryl-zimtsaurem Salz $C_6H_5 \cdot CH\!:\!C(CO_2Na) \cdot S \cdot C(NH_2)\!:\!NH$ (AN., *M.* **8**, 421). Mit Phenyl-pseudothiohydantoin $\begin{matrix} H_2C\text{—}S \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N \cdot C_6H_5$ erhält man in Gegenwart von NaOH in alkoh. Lösung (AN., *C.* **1899** II, 805) oder in alkoh. Natriumäthylatlösung (WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 367) Phenyl-benzal-pseudothiohydantoin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH\!:\!C\text{—}S \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf eine mit Schwefelsäure versetzte alkoh. Lösung von Rhodaninsäure $\begin{matrix} H_2C\text{—}S \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CS$ in der Wärme entsteht C-Benzal-rhodaninsäure (Syst. No. 4298) (NENCKI, *B.* **17**, 2278; vgl. MIOLATI, *A.* **262**, 83). Analoge Verbindungen liefern N-alkylierte und N-arylierte Rhodaninsäuren (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 505, 506; **25**, 169, 174; **26**, 1193, 1195, 1197; WAGNER, *M.* **27**, 1237, 1240; AN., *M.* **29**, 402, 407; KALUZA, *M.* **30**, 704, 711).

Beispiele für Einwirkung organischer Magnesium- und Quecksilberverbindungen. Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Äther führt zu Methyl-phenyl-carbinol (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466). Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd: F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 519. ODDO (*R. A. L.* [5] **13** II, 103; *G.* **34** II, 424; **37** II, 358, 359) erhielt durch Einw. von Methylmagnesiumjodid oder von dessen Pyridin-additionsprodukt $2C_5H_5N + CH_3 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ (Syst. No. 3051) in Äther neben Methylphenylcarbinol und Styrol den Bis-α-phenäthyl-äther; die Ausbeute an diesem ist besser bei Anwendung der Pyridinverbindung. Durch Einw. von Äthylmagnesiumhaloid auf Benzaldehyd wurde Äthyl-phenyl-carbinol erhalten (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466; KLAGES, *B.* **36**, 621; TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4539). Analog verläuft die Reaktion mit Propylmagnesiumhaloid (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466; KL., *B.* **37**, 2312), Isopropylmagnesiumjodid (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467) und Isoamylmagnesiumbromid (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468). Mit Isobutylmagnesiumbromid und -chlorid entstand Isobutyl-phenyl-carbinol (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 354), mit Isobutylmagnesiumjodid wurden neben dem Carbinol geringe Mengen γ-Methyl-α-phenyl-α-butylen (KL., *B.* **37**, 2316) erhalten. Mit [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid (welches aus Äthylenbromid und Magnesium in Äther, am besten bei Gegenwart von etwas Oxalester dargestellt wird) in Äther entsteht eine Verbindung $(C_2H_5)_2O(Br) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (?) (S. 209) (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1297, 3263; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 92). Mit dem aus Äthylenbromid und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Jod erhaltenem Öl $[BrMg \cdot CH_2 \cdot CH_2MgBr$ (?)] in Äther wird die Verbindung $C_{16}H_{16}O_2Br_2Mg_2$ (S. 209) gebildet (A., ST., *B.* **38**, 1297). Bei der Behandlung von Benzaldehyd mit Phenylmagnesiumbromid oder dessen Additionsprodukt mit Pyridin und Äther $2C_5H_5N + C_6H_5MgBr + (C_2H_5)_2O$ (Syst. No. 3051) wurden erhalten: Di-benzhydryl-äther, α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan, Benzylalkohol, Dibenzyläther und wenig Diphenylcarbinol (ODDO, *G.* **37** II, 358, 362). Bei der Reaktion zwischen Phenylmagnesiumjodid (hergestellt aus Phenyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin) und Benzaldehyd erhält man als Hauptprodukt Diphenylcarbinol (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4539). Benzaldehyd liefert mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther neben Phenyl-benzyl-carbinol Verbindungen, aus denen bei der Oxydation o-Benzoyl-benzoesäure, Spuren von p-Benzoyl-benzoesäure und Anthrachinon entstehen (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **41**, 1123; *B.* **42**, 3474; vgl. HELL, *B.* **37**, 456). Gibt mit der ätherisch-benzolischen Lösung der α-Magnesiumverbindung aus Triphenyl-chlormethan (Syst. No. 2337) infolge Luftoxydation des primär entstandenen Alkohols 4-Benzoyl-triphenylmethan, mit der ätherisch-benzolischen Lösung der β-Magnesiumverbindung aus Triphenyl-chlormethan gleichfalls infolge Oxydation des primär entstandenen Alkohols β-Benzpinakolin $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$ (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4193, 4196; **40**, 2323; **41**, 428). Nach TSCHITSCHIBABIN (Ж. **39**, 1160; **41**, 1120; *B.* **40**, 3968; **42**, 3472, 3476) hat in beiden Fällen nur die nach ihm einzig existierende β-Magnesiumverbindung reagiert. Nach SCHMIDLIN (*B.* **40**, 2328) kann bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd und der β-Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans auch Tetraphenyläthylen auftreten infolge Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Alkohol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)_3$ unter Umlagerung. Über Einw. von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung des α-Brom-isobuttersäure-äthylesters s. S. 191.

Benzaldehyd liefert bei der Einw. von $Hg(C_2H_5)_2$ und Natrium in Äther im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom Äthyl-phenyl-carbinol (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2721).

Physiologisches Verhalten des Benzaldehyds.

Benzaldehyd verursacht bei subcutaner Verabreichung größerer Dosen an Frösche und Kaninchen Krämpfe (KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 117; vgl. auch COHN, *H.* **17**, 277). Nach WÖHLER, FRERICHS (*A.* **65**, 337) ruft Benzaldehyd, an Hunde verfüttert, keine Vergiftungserscheinungen hervor. Wird, Hunden und Kaninchen verabreicht, im Harn als Hippursäure abgeschieden (WÖHLER, FRERICHS, *A.* **65**, 337; Co., *H.* **17**, 277); im Hundeharn wurden daneben geringe Mengen Benzamid gefunden (Co., *H.* **14**, 203). Verhalten von Pflanzen gegen Benzaldehyd: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **38** I, 684.

Verwendung.

Benzaldehyd findet Verwendung in der Parfümerie (vgl. HESSE, ELLMER, HAARMANN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 531). In der Farbenfabrikation dient er zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen und Acridinfarbstoffen, so zur Darstellung von Malachitgrün (*Schultz, Tab.* No. 495), Brillantgrün (*Schultz, Tab.* No. 499), Lichtgrün (Säuregrün) (*Schultz, Tab.* No. 504, 505) und Benzoflavin (*Schultz, Tab.* No. 605). Weitere Triphenylmethan- und Acridinfarbstoffe aus Benzaldehyd s. *Schultz, Tab.* No. 502, 604.

Analytisches.

Nachweis. Benzaldehyd gibt mit nitrosefreier konz. Schwefelsäure und β-Naphthol (Schichtprobe) karmoisinrote Farbe (BARBET, JANDRIER, *C.* **1897** II, 226). Gibt beim Schütteln mit Sesamöl und konz. Salzsäure rotgelbe Färbung (REICH, *C.* **1908** II, 1895). Kleine Mengen können durch Überführung in Benzhydroxamsäure (charakterisiert durch Rotfärbung mit $FeCl_3$) nachgewiesen werden; diese Überführung gelingt durch Erwärmen mit einer Lösung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 28). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, Anleitung zur mikrochem. Analyse, 1. Heft [Hamburg-Leipzig 1895], S. 57. Forensischer Nachweis: MELZER, *Fr.* **37**, 345.

Prüfung auf Reinheit s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 73. Zum Nachweis einer Verfälschung von Bittermandelöl mit Nitrobenzol schüttelt man 2 Tle. Öl im 1 Tl. Kaliumhydroxyd; bei Anwesenheit von Nitrobenzol färbt sich die Mischung grün (BOURGOIN, *Bl.* [2] **17**, 243; *B.* **5**, 293).

Quantitative Bestimmung. In benzaldehydhaltigen Flüssigkeiten bestimmt man Benzaldehyd, indem man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Phenylhydrazin in sehr verd. Essigsäure versetzt, längere Zeit stehen läßt, das gebildete Phenylhydrazon abfiltriert, trocknet und wägt (DENNER, *Fr.* **29**, 228; DUNBAR, *C.* **1909** II, 1703; HÉRISSEY, *C.* **1906** I, 598). Quantitative colorimetrische Bestimmung von Benzaldehyd in Mandelextrakten mit schwefligsaurer Fuchsinlösung: WOODMAN, LYFORD, *Am. Soc.* **30**, 1607. Bestimmung von Benzaldehyd neben Benzoesäure und Benzylalkohol: man versetzt das zu untersuchende Gemisch mit einer Natriumdisulfitlösung von bekanntem Gehalt und titriert die nicht gebundene schweflige Säure mit Jod zurück (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2820).

Additionelle Verbindungen des Benzaldehyds.

$2C_7H_6O + H_2S_3$. *B.* Aus Benzaldehyd, gelöst in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Benzol, mit Wasserstoffpersulfid (BRUNNER, VUILLEUMIER, *C.* **1908** II, 588). Prismatische Krystalle oder Täfelchen. Zersetzt sich bei 28° in Schwefel, H_2S und Benzaldehyd. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine rote Flüssigkeit, die sich unter Entwicklung von SO_2 zersetzt. — $4C_7H_6O + PH_3$. *B.* Beim Einleiten von PH_3 und Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Benzaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 332). Feine Nädelchen. F: 153°. Fast unlöslich in Äther, CS_2 und Ligroin. Leicht löslich in heißem Alkohol und $CHCl_3$. — $C_7H_6O + HNO_3$. *B.* Beim Vermischen von Benzaldehyd mit 100%iger Salpetersäure (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 164; *C.* **1909** I, 1760). Krystalle. F: 5,4°. Verwendung als Oxydationsmittel: SH., D. R. P. 206695; *C.* **1909** I, 805. — $C_7H_6O + H_3PO_4$. *B.* Beim Stehenlassen von Benzaldehyd mit überschüssiger Orthophosphorsäure im verschlossenen Gefäß im Sonnenlicht (RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 367; R., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Farblose quadratische Prismen. Wird von Wasser, Alkohol und Äther zersetzt. — $3C_7H_6O + MgBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die Verbindung $MgBr_2 + 2(C_2H_5)_2O$ (Bd. I, S. 322) (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** II, 1838; Ж. **38**, 1318; *Z. a. Ch.* **53**, 26). Weiße, zerfließliche Blätter. F: 159°. Löslichkeit in Benzaldehyd: ME. — $6C_7H_6O + MgI_2$. Weiße, zerfließliche Blätter. F: 139° (ME., *C.* **1906** II, 1838; Ж. **38**, 1318; *Z. a. Ch.* **53**, 27). Löslichkeit in Benzaldehyd: ME. Verdrängung des Benzaldehyds aus der Verbindung $6C_7H_6O + MgI_2$ durch andere organische Verbindungen: ME., Ж. **39**, 1549; *C.* **1908** I, 1039; *Z. a. Ch.* **62**, 47. — Verbindung mit $CaCl_2$: EKMANN, *A.* **112**, 175. — $C_7H_6O + HgCl_2$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer in der Kälte gesättigten $HgCl_2$-Lösung (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591).

Flocken. — $C_7H_6O + BF_3$. *B.* Aus Borfluorid und siedendem Benzaldehyd (LANDOLPH, *C. r.* **86**, 671; *J.* **1878**, 621). Nadeln. Zerfällt bei 24-stdg. Erhitzen auf 250° in CO, CO_2, Acetylen, BF_3 und eine schwarze Masse, aus der Wasser Benzoesäure und Borsäure auszieht. — Verbindung mit $SnCl_4$: LEWY, *J. pr.* [1] **37**, 480. — $C_7H_6O + SbCl_5$. Nadeln (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3380).

$C_7H_6O + CCl_3 \cdot CO_2H + CCl_3 \cdot CO_2K$. *B.* Beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von $CCl_3 \cdot CO_2K + CCl_3 \cdot CO_2H$ in Benzaldehyd (KOBOSEW, Ж. **35**, 659; *C.* **1903** II, 1238). F: 35°. — $C_7H_6O + CBr_3 \cdot CO_2H + CBr_3 \cdot CO_2K$. F: 88,5° (Ko.).

Umwandlungsprodukte des Benzaldehyds, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Tribenzaldehyd $C_{21}H_{18}O_3$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Äthylenbromid bestimmt worden (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **15** II, 378; *G.* **36** II, 673). — *B.* In geringer Menge bei mehrmonatiger Belichtung von Benzaldehyd im geschlossenen Rohr, neben Tetrabenzaldehyd und anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **18** I, 216; *B.* **42**, 1386). Bei mehrmonatiger Belichtung von Benzaldehyd bei Gegenwart von Jodobenzol im geschlossenen Rohr, neben anderen Produkten (M.). — Nadelförmige, weiße Prismen (aus Eisessig). F: 245—246° (C., S.), 250° (M.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (M.).

Tetrabenzaldehyd $C_{28}H_{24}O_4$. Das Molekulargewicht ist in Eisessig bestimmt worden (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **18** I, 217; *B.* **42**, 1388). — *B.* Bei mehrmonatiger Belichtung von Benzaldehyd für sich im geschlossenen Rohr, neben Tribenzaldehyd und anderen Produkten (C., S., *R. A. L.* [5] **18** I, 217; *B.* **42**, 1386; vgl. *R. A. L.* [5] **12** I, 236; *B.* **36**, 1575). — Weißes amorphes Pulver (aus Äther durch Petroläther). F: 160—170°.

Semicarbazon des Tetrabenzaldehyds $C_{29}H_{27}O_4N_3 = C_{28}H_{24}O_3{:}N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Weißes amorphes Pulver (aus Essigester + Petroläther). F: 232° (C., S., *R. A. L.* [5] **18** I, 217; *B.* **42**, 1388.

Verbindung $C_{21}H_{18}OI_4$. *B.* Benzaldehyd absorbiert Jodwasserstoff unter Erwärmen; es bilden sich zwei Schichten; die untere wird mit kaltem Wasser und Natriumdisulfitlösung gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* **112**, 20). — Farblose Tafeln. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase heftig zu Tränen. F: 28°. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich nicht weit oberhalb 100°. Wäßr. Alkalien sind ohne Wirkung; alkoh. Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol, 20 g Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure in einer CO_2-Atmosphäre (MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 130). — Harzartig. — Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Diphenylmethan (M., *J. pr.* [2] **57**, 335).

Diacetat der Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$ (s. o.), $C_{30}H_{24}O_4 = C_{26}H_{18}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Beim Erwärmen der Verbindung $C_{26}H_{20}O_2$ mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Wasserbade (MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 130). — Amorph. Löslich in Essigsäure.

Verbindung $C_{21}H_{18}OS$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Benzaldehyd auf Dibenzylsulfoxyd (Bd. VI, S. 456) bei Gegenwart von konz. Alkali (FROMM, ACHERT, *B.* **36**, 544). — Nädelchen (aus Chloroform oder Aceton). F: 203°.

Verbindungen $C_{26}H_{20}O_4$ aus Benzaldehyd und Resorcin.

a) α-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Benzaldehyd und 1 g Resorcin in 3 g Alkohol mit einem Tropfen Salzsäure, neben der β-Verbindung (s. u.) (MICHAEL, *Am.* **5**, 340). — Farbloses wasserhaltiges Harz. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Schmilzt in kochendem Wasser zu einer roten Masse. Verliert beim Erhitzen auf 100° im CO_2-Strom das Wasser und schmilzt dann erst oberhalb 330° unter völliger Zersetzung. Löst sich sehr leicht in Alkalien; die Lösung absorbiert lebhaft Sauerstoff. Durch Einw. von Salzsäure auf die alkoh. Lösung entstehen die β-Verbindung und geringe Mengen einer in heißem Alkohol wenig löslichen, in Nadeln krystallisierenden Verbindung.

Tetraacetat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen der α-Verbindung mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (M., *Am.* **5**, 343). — Amorph, unlöslich in kalten Alkalien.

b) β-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ [vielleicht: $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$[1])]. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Benzaldehyd und 1 g Resorcin in 3 g Alkohol mit einem

[1]) Diese Formel wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FABRE (*A. ch.* [9] **18**, 86) bestätigt.

Tropfen Salzsäure, neben der α-Verbindung (MICHAEL, *Am.* **5**, 340, 343). Bei der Einw. von Salzsäure auf die α-Verbindung (M.). — *Darst.* Zu der heißen Lösung von 5 Tln. Benzaldehyd und 10 Tln. Resorcin in 20 Tln. Wasser setzt man 3—4 ccm Wasser, welche mit einigen Tropfen konz. Salzsäure vermischt waren und erhitzt im Wasserbade, solange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat liefert, bei abermaligem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, wieder einen Niederschlag. Diesem entzieht man die β-Verbindung durch Auskochen mit viel Alkohol (M.). — Krystallisiert (aus Alkohol) mit $4H_2O$ in farblosen quadratischen Tafeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100° in einer CO_2-Atmosphäre. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 330°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kaltem, mäßig in heißem Alkohol, leicht in Alkalien. — Wird von Natriumamalgam in die Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ (s. u.) umgewandelt. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Benzoesäure.

Tetraacetat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen der β-Verbindung mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (M., *Am.* **5**, 345). — Prismen (aus Xylol). Wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von β-$C_{26}H_{20}O_4$ (S. 206) mit Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre; man fällt die möglichst vor Luft geschützte Lösung mit Salzsäure (MICHAEL, *Am.* **5**, 346). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{24}O_4$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 10 g Orcin mit 8,5 g Benzaldehyd, 15 g absol. Alkohol und 2 Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* **9**, 133). — Amorph.

Verbindung $C_{27}H_{18}O_4$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. 1.4-Dioxynaphthalin und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Eisessig mit HCl (WURGAFT, *J. pr.* [2] **49**, 551). — Rote Krystalle. — Das Acetat krystallisiert in weißen Tafeln und schmilzt bei 246°.

Verbindung $C_{27}H_{19}O_4Cl$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. 1.4-Dioxynaphthalin und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Eisessig mit HCl (W., *J. pr.* [2] **49**, 551). — Rote Krystalle (aus Eisessig). Enthält 1 Mol. H_2O. Löslich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Pyrogallol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (MICHAEL, RYDER, *B.* **19**, 1389; *Am.* **9**, 131; LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 1178; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 25, 280). — Farblose Krystalle (aus Aceton) (M., R.). Schmilzt oberhalb 300° (LIE., LIN.). Sehr wenig löslich (LIE., LIN.).

Hexaacetat der Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$ (s. o.), $C_{38}H_{32}O_9 = C_{26}H_{14}O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_6$. *B.* Aus der Verbindung $C_{26}H_{20}O_6$ durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° (M., R., *Am.* **9**, 132). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (LIE., LIN., *B.* **37**, 1179).

Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch und kryoskopisch in Benzol bestimmt worden (STRITAR, *M.* **20**, 619). — *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd in Gegenwart von konz. Pottaschelösung oder festem Kali (ST., *M.* **20**, 617). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 94°. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Pyridin + Wasser entsteht β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Beim Kochen mit verd. Säuren tritt Spaltung in die Komponenten ein. Durch Einw. von Phenylhydrazin entsteht wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$.

Verbindung $C_{24}H_{28}O_2$. *B.* In ein Gemenge von Benzaldehyd und inaktivem Tetrahydrocarvon wird HCl unter Kühlung geleitet (WALLACH, *A.* **305**, 266, 275). — Krystalle (aus Essigester). F: 175°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform.

Verbindung $C_{24}H_{26}O_2$. *B.* Man leitet in ein Gemenge von inaktivem Carvenon und Benzaldehyd HCl unter Kühlung ein, erhitzt das entstehende Produkt $C_{24}H_{27}O_2Cl$ (F: 197°) im Vakuum 3/4 Stdn. und destilliert dann (WALLACH, *A.* **305**, 270, 275). — Krystalle (aus heißem Methylalkohol). F: 170—171°.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$. *B.* Bildet sich neben Benzaleucarvon (Syst. No. 653) bei der Kondensation von Eucarvon und Benzaldehyd mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung (WALLACH, LÖHR, *C.* **1898 I**, 573; *A.* **305**, 242; W., *A.* **305**, 274). — Weiße Krystallblätter (aus Chloroform durch Alkohol). F: 193—194°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Säure $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäurediäthylester in Äther bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (neben Dibenzalbernsteinsäure und anderen Produkten) (STOBBE, NAOÜM,

B. **37**, 2247). — Nadeln (aus viel Wasser oder Benzol). F: 170—171°. Entfärbt in alkal. Lösung momentan wäßr. Kaliumpermanganatlösung unter Entwicklung von Benzaldehyd. — Natriumsalz. Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_{17}H_{15}O_3)_2$. Löslich in Wasser. — $Ba(C_{17}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Warzenförmige Aggregate.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther, neben anderen Produkten (STOBBE, NAOÚM, *B.* **37**, 2247). — Farblose Krusten (aus Petroläther). F: 48—50°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge die freie Säure.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_2N_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmt worden. — *B.* Man trägt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat allmählich in eine auf 0° abgekühlte alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthylencyanid und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd ein und läßt 2 Tage stehen (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 4). — Gelbe Nädelchen (aus 70%igem Alkohol). F: 214°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° entstehen Benzaldehyd und NH_4Cl.

Verbindung $C_{19}H_{24}O_4N_6$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{25}H_{30}O_5N_6$ (s. u.) beim Kochen einer Lösung von äquivalenten Mengen Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff in wenig absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* **23** I, 404). — Unlösliches Pulver. F: 186—187°. Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt.

Verbindung $C_{25}H_{30}O_5N_6$. *B.* Findet sich im Filtrat von der Darstellung der Verbindung $C_{19}H_{24}O_4N_6$ (s. o.) (BIGINELLI, *G.* **23** I, 405). — Pulver. F: 182—183° (Zers.).

Verbindung $C_{27}H_{30}O_4N_6$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei 2-monatigem Stehen eines äquivalenten Gemisches aus Benzaldehyd, Harnstoff und Aceton, gelöst in absol. Alkohol, mit Zusatz von 2—3 Tropfen konz. Salzsäure; man behandelt die ausgeschiedene Masse mit Alkohol und verdunstet die filtrierte Lösung (BIGINELLI, *G.* **23** I, 406). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in Nadeln, welche schon beim Stehen an der Luft den Alkohol abgeben und undurchsichtig werden. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung. — Beständig gegen Alkalien, wird von verd. Säuren in der Wärme zersetzt.

Verbindung $C_{27}H_{20}O_6 = HO_2C \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \cdot O \\ \diagdown CO —— CO \end{matrix}$ (?). *B.* Neben Cinnamoylameisensäure und 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzal-tetrahydrofuran (Syst. No. 2484) durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff (ERLENMEYER jun., *B.* **34**, 817). — Nädelchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 208°. Aus Alkohol werden Krystalle der Zusammensetzung $3C_{27}H_{20}O_6 + 4C_2H_6O$ erhalten, welche den Alkohol langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100—110° abgeben. — Spaltet beim Erhitzen CO ab. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten. — $NaC_{27}H_{19}O_6 + C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol).

Verbindung $C_{27}H_{19}O_6Br = \begin{matrix} O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CBr \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \\ CO —— CO \quad\quad OC —— CO \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Einw. von Brom auf die in Chloroform gelöste Verbindung $C_{27}H_{20}O_6$ (s. o.) und Verdunsten der Lösung (E. jun., *B.* **34**, 821). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 196—197° (Zers.).

Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$. *B.* Durch Stehenlassen eines Gemisches von Benzaldehyd mit der äquimolekularen Menge Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 450). — Flache prismatische Tafeln. F: 126—127°. Löslich in verd. Alkalien.

Verbindung $C_{15}H_{19}O_5N_3$. *B.* Beim Erhitzen von 12,1 g Biuret mit 10,6 g Benzaldehyd und 13 g Acetessigester auf 170° (BIGINELLI, *G.* **24** I, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther. — Spaltet beim Erwärmen mit Säuren oder verd. Alkalien Benzaldehyd ab.

Verbindung $C_{26}H_{36}O_6N_8 = C_{23}H_{31}O_4N_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Äthylacetessigsäure-äthylester mit Benzaldehyd, Harnstoff und absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* **23** I, 410). — Zersetzt sich bei 181—183°. — Liefert schon beim Umkrystallisieren eine beständige Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_4$, die sich bei 190—191° zersetzt.

Verbindung $C_9H_{10}N_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \rangle N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus dem Basengemisch, das aus Äthylenbromid und Hydrazinhydrat resultiert, durch Benzaldehyd (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **67**, 143). — F: 208°.

Verbindung $C_{23}H_{22}N_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot N\diagdown\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; \rangle CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot N\diagup\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Aus dem Basengemisch, das aus Äthylenbromid und Hydrazinhydrat resultiert, durch Benzaldehyd (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **67**, 143). — F: 128°.

Verbindung $C_{32}H_{32}N_6$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot N\diagdown\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \quad C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot\diagup N\cdot CH_2 \\ \;\;\vert \quad\quad\;\; \rangle CH\cdot C_6H_5 \quad\quad C_6H_5\cdot HC\langle \quad\;\; \vert \\ H_2C\cdot N\diagup\text{————————————}\diagdown N\cdot CH_2 \end{array}$ (?). *B.* Aus dem Basengemisch, das man aus Äthylenbromid und Hydrazinhydrat erhält, durch Benzaldehyd (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **67**, 143). — F: 138°.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_2Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot MgBr$ (?). *B.* Aus Benzaldehyd und einer äther. Lösung des Ätherats $MgBr_2 + (C_2H_5)_2O$ (Bd. I, S. 322) (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3265). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt partiell bei 164—165°.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot Mg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$ (?). *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid (hergestellt aus Äthylenbromid und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Oxalester) und Benzaldehyd in Äther (A., S., *B.* **38**, 1297, 3263). — Krystallinisch-pulverige Masse. — Zerfällt bei der Einw. von Wasser in stürmischer Reaktion unter Abscheidung von Äther und Benzaldehyd (A., S., *B.* **38**, 3263; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 92).

Verbindung $C_{15}H_{16}O_2Br_2Mg_2$. *B.* Aus dem aus Äthylenbromid und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Jod entstehendem Öl ($BrMg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot MgBr$?) und Benzaldehyd in Äther (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1297; vgl. A., S., *B.* **38**, 3259). — Gelblichweißes Pulver. F: 160—164°.

Verbindung $C_{12}H_{16}OBr_2Mg$. *B.* Durch Einw. von Magnesium (+ etwas Jod) auf in Äther gelöstes Trimethyläthylendibromid $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$ und Schütteln des entstehenden öligen Produktes mit Benzaldehyd in Äther (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 1298, 3259). — Krystallpulver; sintert bei 185°.

Verbindung $C_7H_5OClMg = C_6H_5\cdot CO\cdot MgCl$ (?). *B.* Neben Dihydrolimonen (Bd. V, S. 84) bei der Einw. von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung des d-Limonen-monohydrochlorids (Bd. V, S. 85) (BACON, *C.* **1908** II, 794). — Feste gelbliche Verbindung. Ist frisch bereitet sehr unbeständig bei Luftzutritt, hält sich aber beim Aufbewahren unter absol. Äther. Unlöslich in absol. Äther. — Wird durch Wasser oder besser noch durch verd. Säuren unter quantitativer Bildung von Benzaldehyd zerlegt; wird dabei aber längere Zeit erhitzt, so entstehen auch andere Produkte, wie Benzoin.

Funktionelle Derivate des Benzaldehyds.

Benzaldehyd-dimethylacetal, Benzylidendimethyläther, Benzaldimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzalchlorid mit Natriummethylatlösung (WICKE, *A.* **102**, 363; MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1212). Beim 48-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 549). — Flüssig. Kp_{762}: 198—199° (korr.) (E. F., G.); Kp: 194—196° (unkorr.) (M.). Schwerer als Wasser (W.).

Benzaldehyd-diäthylacetal, Benzylidendiäthyläther, Benzaldiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Orthoameisensäuretriäthylester auf 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit schwach angesäuertem Wasser (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188). Beim Kochen von Benzalchlorid mit Natriumäthylatlösung (WICKE, *A.* **102**, 364; MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1213). In einer Ausbeute von 50% des Aldehyds beim 60-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit 5 Tln. 1%iger alkoh. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3057). Entsteht, in einer Ausbeute von 34% des Aldehydes, schon durch 30-stdg. Stehenlassen von Benzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur (E. F., G., *B.* **31**, 548). Aus Benzaldehyd und Orthoameisensäuretriäthylester in Alkohol bei Gegenwart eines Katalysators, z. B. einer Spur konz. Salzsäure; man kocht ganz kurz auf, kühlt rasch ab und versetzt mit einigen Tropfen alkoh. Kali bis zur alkal. Reaktion (CLAISEN, *B.* **40**, 3907). Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Benzaldehyd mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (CL., *B.* **31**, 1013). Aus Benzaldazin (S. 225) und Äthylnitrit in Benzol bei Gegenwart von Acetylchlorid, neben Benzaldehyd (FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **40**, 2011). — Flüssig. Kp: 222° (korr.) (W.), 216—217° (M.), 220—222° (TSCH.); Kp_{13}: 145° (FR., Z.). Schwerer als Wasser (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° Benzylidenglykol-äthyläther-acetat (S. 210) (CL., *B.* **31**, 1019).

Benzaldehyd-diisoamylacetal, Benzylidendiisoamyläther, Benzaldiisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Benzalchlorid mit

einer Natriumisoamylatlösung (WICKE, *A.* **102**, 364). Aus Benzaldazin und Isoamylnitrit in Benzol bei Gegenwart von Acetylchlorid, neben Benzaldehyd (FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **40**, 2010). — Flüssig. Kp: 292° (korr.) (W.); Kp_{14}: 161° (F., Z.).

Benzaldehyd-di-β-naphthylacetal, Benzyliden-di-β-naphthyläther, Benzal-di-β-naphthyläther $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 5,3 g Benzaldehyd, 7,2 g β-Naphthol und 30 g Eisessig unter Abkühlen mit 2 g rauchender Salzsäure und läßt das Ganze einige Tage bei 0° stehen; die ausgeschiedenen Krystalle werden zerrieben und erst mit kaltem, dann mit heißem CS_2 ausgelaugt (CLAISEN, *A.* **237**, 269). — Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 204—205°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv dunkel roter Farbe. — Wandelt sich beim Erhitzen auf 210° oder beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Salzsäure auf 100° in ms-Phenyl-dinaphthopyran $C_6H_5\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ (Syst. No. 2377) um.

Acetat des Benzaldehyd-monoäthylacetals $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Benzaldehyd-diäthylacetal mit Essigsäureanhydrid auf 150° und dann auf 200° (CLAISEN, *B.* **31**, 1019). — Öl. Kp: 243—245°. Riecht schwach aromatisch.

Benzylidendiacetat, Benzaldiacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalchlorid mit Silberacetat (WICKE, *A.* **102**, 366; LIMPRICHT, *A.* **139**, 321; BEILSTEIN, KUHLBERG, NEUHOF, *A.* **146**, 323). Beim Kochen von 20 g Benzalchlorid mit einer Lösung von 35 g Bleioxyd in 80 g Eisessig (BODROUX, *Bl.* [3] **21**, 331). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 230° (GEUTHER, *A.* **106**, 251) oder besser auf 150° (HÜBNER, *Z.* **1867**, 277; *I.* **1867**, 415). Man versetzt Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und geringen Mengen Schwefelsäure und kocht kurz auf (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220). Man leitet Luft durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, welches sehr wenig Essigsäure enthält unter guter Kühlung; durch Einw. gewisser Metalle bei gewöhnlicher Temperatur wird die Reaktion beschleunigt, sie tritt aber bei Abwesenheit von Essigsäure nicht ein (FREER, NOVY, *Am.* **27**, 163). Man erhitzt ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd, 20 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig 3 Stdn. am Rückflußkühler auf 150—180° (NEF, *A.* **298**, 277). Man läßt auf Benzaldehyd Essigsäureanhydrid, Eisessig und $ZnCl_2$ einwirken (LAW, *Ch. Z.* **32**, 365). — Krystallplatten und Schwalbenschwanzkrystalle (aus Äther). F: 45—46° (PERKIN, *Soc.* **20**, 590; *A.* **146**, 374), 46° (NEF; BL.). Siedet größtenteils unzersetzt bei 220°; ein kleiner Teil zerfällt bei der Destillation in Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (BEI., K., NEU.). Kp_{20}: 154° (NEF). Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (W.). — Wird beim Kochen mit Sodalösung kaum, mit Natronlauge nur sehr langsam verändert, von kalter konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure in Benzaldehyd und Essigsäure gespalten (NEF). Verwendung als Camphерersatz bei der Herstellung celluloidartiger Massen aus Nitrocellulose (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173020; *C.* **1906** II, 990).

Benzaldiisovalerianat $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalchlorid mit isovaleriansaurem Silber (WICKE, *A.* **102**, 369). — Ölig.

Bis-[α-oxy-benzyl]-peroxyd, Dibenzalperoxydhydrat $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot O\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd unter Kühlung (NEF, *A.* **298**, 292). — Krystalle (aus Benzol). F: 60—62°. Unlöslich in Wasser. — Wird von kalter Sodalösung langsam zu Benzaldehyd und H_2O_2 dissoziiert. Liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte glatt Diacetylperoxyd (Bd. II, S. 170), Eisessig und Benzaldehyd.

Dibenzaldiperoxyd $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH<^{O\cdot O}_{O\cdot O}>CH\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 3008.

Benzaldehydsulfoxylsäure $C_7H_8O_3S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SOH$. *B.* Das Mononatriumsalz entsteht beim Schütteln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ mit je 1 Mol.-Gew. Natronlauge und Benzaldehyd, bis der Aldehyd gelöst ist (BAZLEN, *B.* **38**, 1066; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180529; *C.* **1907** I, 682). — *Darst.* Man löst 178 g 98%iges hydroschwefligsaures Natrium unter Zusatz von 7 ccm Natronlauge (D: 1,53) unter Luftabschluß in 1 Liter Wasser und gibt zu der Lösung 76 g Natronlauge (D: 1,53) und 106 g Benzaldehyd bezw. so viel, bis eine Probe des Reaktionsgemisches nach dem Schütteln neutrale Indigocarminlösung in der Kälte nicht mehr momentan entfärbt; man schüttelt die Mischung, bis sich der Aldehyd gelöst hat, und filtriert nach 5-stdg. Stehen das ausgeschiedene Mononatriumsalz unter Luftabschluß ab (BAZ., *B.* **42**, 4634). — Die Säure ist

in freiem Zustande nicht bekannt. — $NaC_7H_7O_3S$. Krystalle. Wird zweckmäßig aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge umkrystallisiert (BAZ., *B.* **42**, 4635). Wird durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerlegt, sondern zu einem leicht löslichen Salz gelöst; fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren wieder aus (BAZ., *B.* **38**, 1066). Reduziert Indigocarminlösung erst in der Hitze (BAZ., *B.* **38**, 1066). Über die Einw. von Benzylchlorid und Natronlauge vgl.: FROMM, *B.* **41**, 3425, 4385; F., ERFURT, *B.* **42**, 3813. — $Na_2C_7H_6O_3S + 2H_2O$. Nadeln (BAZ., *B.* **42**, 4636). — $BaC_7H_8O_4S + H_2O$. Krystalle (BAZ., *B.* **42**, 4637). — $Zn(C_7H_7O_3S)_2 + 4H_2O$. *B.* Aus einer 50° heißen Lösung von hydroschwefligsaurem Zink mit Benzaldehyd (BAZ., *B.* **42**, 4637). Krystalle. — Basisches Zinksalz. Luftbeständig (BAZ., *B.* **42**, 4637).

Benzaldehydschweflige Säure $C_7H_8O_4S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Die Alkalisalze entstehen beim Versetzen von Benzaldehyd mit konz. Lösungen von Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* **85**, 183). Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Hydrobenzamid (S. 215) in absol. Alkohol mit einer Lösung von SO_2 in absol. Alkohol (OTTO, *A.* **112**, 305). — Die freie Säure ist nicht beständig (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2820). — $NH_4C_7H_7O_4S + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Äther (OTTO). — $LiC_7H_7O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FAGARD, *Bl.* [3] **13**, 1067). — $NaC_7H_7O_4S$. Wasserhaltige Krystalle, welche nach BERTAGNINI (*A.* **85**, 186) $\frac{1}{2}H_2O$, nach OTTO (*A.* **112**, 309) und FROMM, ERFURT (*B.* **42**, 3815) $1H_2O$ enthalten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (BE.). Wird von Jodlösung sehr langsam oxydiert (BU., SCH., *B.* **39**, 2819). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Natriumdisulfit (BE.). Über Dissoziation in wäßr. Lösung in Benzaldehyd und Disulfit vgl. KERP, *C.* **1904 II**, 58. Verd. Säuren sind in der Kälte ohne Wirkung, Alkalien oder Alkalicarbonate bewirken aber Spaltung in die Bestandteile (BE.). Einw. von Benzylchlorid und Natronlauge s. bei FR., E. — $KC_7H_7O_4S$. Blättchen (BE.). — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO). Krystalle. Schwer löslich (BU., SCH.).

Benzaldehydschwefligsaures Glycin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H + NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer mit SO_2 gesättigten wäßr. Glycinlösung mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* **210**, 125). — Sirup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. — Wird durch Säuren und Alkalien gespalten.

Verbindung $C_7H_8O_4Cl_4Cr_2 = C_6H_5\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$ (?). *B.* Die Lösung von 2 Mol.-Gew. CrO_2Cl_2 in der zehnfachen Gewichtsmenge CS_2 wird in eine kalt gehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. Toluol in der zehnfachen Gewichtsmenge CS_2 getropft und der entstandene Niederschlag mit CS_2 gewaschen (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 225). — Dunkelschokoladebrauner, krystallinischer Niederschlag. Löslich in Eisessig; löslich unter Zersetzung in Alkohol und Äther. — Zieht begierig Wasser an und zerfällt mit Wasser unter Bildung von Benzaldehyd. Mit $(C_2H_5)_2O$ entstehen Benzaldehyd und C_2H_5Cl. Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in HCl und die Verbindung $C_7H_6O_4Cl_2Cr_2 = C_6H_5\cdot CH(CrO_2Cl)_2$ (?), welches dunkler und beständiger als die ursprüngliche Verbindung $C_6H_5\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$ ist und sich gegen Wasser und Äther wie diese verhält.

Benzaldehydsalpetersäure $C_6H_5\cdot CHO + HNO_3$ s. S. 205.

Benzaldehydphosphorsäure $C_6H_5\cdot CHO + H_3PO_4$ s. S. 205.

Äthyläther des Benzaldehydhydrochlorids, Äthyl-[α-chlor-benzyl]-äther $C_9H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Benzalchlorid mit alkoh. Ammoniak (HÜBNER, BENTE, *B.* **6**, 805). — Flüssig. Kp: 210—212°.

Kohlensäure-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-ester-[α-chlor-benzyl]-ester, [α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-[α-chlor-benzyl]-carbonat $C_{10}H_7O_3Cl_5 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CHCl\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[α.β.β.β-tetrachlor-äthyl]-ester und Benzaldehyd oder aus Chlorameisensäure-[α-chlor-benzyl]-ester und Chloral oder aus Chlorkohlenoxyd, Chloral und Benzaldehyd bei Gegenwart einer tertiären Base (jedoch nicht von Pyridin) (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901 II**, 69). — Blättchen (aus Ligroin). F: 81,5°.

Kohlensäure-bis-[α-chlor-benzyl]-ester, Bis-[α-chlor-benzyl]-carbonat $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Chlorkohlenoxyd bei Gegenwart einer tertiären Base (jedoch nicht von Pyridin) (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901 II**, 69). — Prismen (aus Ligroin). F: 105°.

Chlorameisensäure-[α-chlor-benzyl]-ester $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot O\cdot COCl$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzaldehyd, Chinolin und Chlorkohlenoxyd (BAYER & Co., D. R. P. 121223; *C.* **1901 II**, 69). — Riecht aromatisch stechend. — Zerfällt beim Destillieren, selbst

unter 1 mm Druck, in Benzalchlorid und Kohlendioxyd. Gibt mit Chloral bei Gegenwart einer tertiären Base [α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-[α-chlor-benzyl]-carbonat.

Verbindung $C_7H_7O_2Cl_3Cr = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CrOCl_2\cdot OH$ (?). *B.* Man trägt allmählich eine 50%ige Lösung von CrO_2Cl_2 in CS_2 in eine 50%ige Lösung von Benzylchlorid in CS_2 ein (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 236). — Brauner Niederschlag. — Entwickelt mit Wasser Benzaldehyd. Zerfällt bei 170—180° in HCl und die Verbindung $C_7H_6O_2Cl_2Cr = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CrO_2Cl$ (?).

Benzaldehydhydrobromid $C_7H_8OHBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot OH$. *B.* Beim Sättigen von Benzaldehyd mit Bromwasserstoff bei —19° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 18). — Krystalle. Zerfließlich. Wird von Wasser sofort zersetzt.

Äthyläther des Benzaldehydhydrobromids, Äthyl-[α-brom-benzyl]-äther $C_9H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$. Über eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. Bd. V, S. 309, Zeile 6 v. o.

Bis-[α-oxy-benzyl]-amin, α.α'-Dioxy-dibenzylamin $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Benzaldehyd in wenig Alkohol bei 0° (FRANCIS, *B.* **42**, 2217). — Tafeln. F: 45°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. — Zerfällt beim Stehen in Hydrobenzamid, Benzaldehyd und Wasser. Liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von K_2CO_3 Benzaldibenzamid $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$.

„Benzaldehydpropylthionaminsäure" $C_{10}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Propylamin-N-sulfinsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2H$ oder Thionylpropylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:SO$ mit Benzaldehyd (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (M., S.). Mäßig löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Äther (M., S.). — Beim Kochen mit Wasser wird Benzaldehyd abgespalten (M., S.). Verbindet sich mit Anilin zu der Verbindung $C_{16}H_{22}O_3N_2S$ (Krystalle, die bei 145° schmelzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol) (M., S.).

„Benzaldehydisobutylthionaminsäure" $C_{11}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H):CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Isobutyl-N-sulfinsäure oder Thionylisobutylamin mit Benzaldehyd (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 195). — F: 116—117° (M., S.). — Liefert mit Anilin die Verbindung $C_{17}H_{24}O_3N_2S$ (Nadeln [aus Wasser]; F: 160°) (M., S.).

„Benzaldehyd-n-amylthionaminsäure" $C_{12}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von n-Amylamin-N-sulfinsäure oder Thionyl-n-amylamin mit Benzaldehyd (M., S., *A.* **274**, 196). — Nadeln. F: 113° (M., S.). — Gibt mit Anilin die Verbindung $C_{18}H_{26}O_3N_2S$ (F: 138°) (M., S.).

„Benzaldehydäthylenthionaminsäure" $C_9H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Beim Zusatz von Benzaldehyd zu der mit SO_2 gesättigten Lösung von Äthylendiamin in Alkohol (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1012). — Blättchen (aus Alkohol). F: 169° (M., G.). Leicht löslich in Wasser (M., G.). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung (M., G.).

„Benzaldehydtrimethylenthionaminsäure" $C_{10}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Beim Zufügen von Benzaldehyd zu einer mit SO_2 gesättigten alkoh. Lösung von Trimethylendiamin (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1014). — F: 102° (M., G.).

Schwefligsäureester der [α-Oxy-benzyl]-sulfamidsäure $C_7H_9O_6NS_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Salz $Na_2C_7H_7O_6NS_2 + 3H_2O$ entsteht beim Vermischen von 1 Tl. reinem Benz-anti-aldoxim (S. 218) mit 10 Tln. einer 30%igen Natriumdisulfitlösung (PECHMANN, *B.* **20**, 2541). — $Na_2C_7H_7O_6NS_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verd. Säuren und Soda wirken in der Kälte nur langsam ein; beim Erwärmen (durch Natronlauge schon in der Kälte) erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $Na_2C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O = C_6H_5\cdot CHO + Na_2SO_4 + (NH_4)HSO_3$.

Benzaldehyd-imid, Benzaldimid, Benzaldim $C_7H_7N = C_6H_5\cdot CH:NH$ oder $(C_7H_7N)_2 = (C_6H_5\cdot CH:NH)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln einer Benzollösung der Verbindung $C_6H_5\cdot N\langle{N:C\cdot S\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \atop CS\cdot S}$ (Syst. No. 4577) mit alkoh. Salzsäure (BUSCH, *B.* **29**, 2136). Das Hydrochlorid entsteht durch Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über die mit 2 Mol.-Gew. absolutem Alkohol versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (S. 215) in 8—10 Tln. wasserfreiem Benzol bei 5° (B., *B.* **29**, 2144). — Das freie Benz-

aldehyd-imid scheint nicht existenzfähig zu sein; das Hydrochlorid wird von Alkali in wäßr. oder alkoh. Lösung unter Bildung von Ammoniak und Hydrobenzamid zersetzt (B., *B.* **29**, 2145). — $C_7H_7N + HCl$. Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 181° unter Aufschäumen. Zerfällt mit Wasser sofort in Benzaldehyd und NH_4Cl, mit Alkohol in Benzaldehyd-diäthylacetal und NH_4Cl. Mit Anilin entsteht Benzalanilin, mit Phenylhydrazin Benzalphenylhydrazin. — $C_7H_7N + H_2SO_4$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid in 10—12 Tln. Eisessig mit 2 Mol.-Gew. absol. Alkohol und dann mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 3 Vol. Eisessig. Blättchen. F: 144°.

Benzaldehyd-methylimid, Benzal-methylamin $C_8H_9N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Methylamin in konz. wäßr. Lösung (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 281). — Flüssig. Siedet gegen 180° (Z.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Methylbenzylamin (Z.). Auch bei der elektrochemischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure bei 0° erhält man Methylbenzylamin (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; *B.* **42**, 4003; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu α-Methylamino-α-phenyl-äthan $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$ (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 21). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd und KCN in wäßr.-alkoh. Lösung entstehen α-Methylamino-phenylessigsäure-benzalamid $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ und α-Oxy-β-methylamino-α-benzalamino-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2716).

N-Methyl-isobenzaldoxim $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot HC\underset{O}{\text{———}}N\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

Benzaldehyd-äthylimid, Benzal-äthylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Benzaldehyd mit einer wäßr. 33%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthylamin (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 279). — Stechend riechendes Öl. Kp_{749}: 195°; unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (Z.). — Beim Leiten durch ein dunkelrot glühendes Rohr entstehen Isochinolin und Diisochinolin (?) $C_{18}H_{12}N_2$ (?) (Syst. No. 3491) (PICTET, POPOVICI, *B.* **25**, 734). Wird von verdünnten Säuren zerlegt (Z.). Die Reaktion mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther führt zu α-Äthylamino-α-phenyl-äthan $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$ (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 23). Bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäurediäthylester in Alkohol entstehen die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH<\begin{matrix}C(OH)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CO\text{————————}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1501) und 4-Oxo-1-äthyl-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester vom Schmelzpunkt 92° (Syst. No. 3368); kondensiert man in Benzollösung, so entsteht nur 4-Oxo-1-äthyl-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester vom Schmelzpunkt 137—140° (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3689, 3690).

N-Äthyl-isobenzaldoxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot HC\underset{O}{\text{———}}N\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4194.

Benzaldehyd-propylimid, Benzal-propylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Propylamin (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 282). — Kp_{744}: 208—210°.

Benzaldehyd-isobutylimid, Benzal-isobutylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Isobutylamin (Z., *A.* **245**, 283). — Kp_{735}: 217—218°.

Benzaldehyd-isoamylimid, Benzal-isoamylamin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* **140**, 93). — Dickes Öl von kaum basischen Eigenschaften.

Benzaldehyd-[α-methyl-n-decyl]-imid, Benzal-[α-methyl-n-decyl]-amin $C_{18}H_{29}N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzaldehyd und 2-Amino-undecan in Äther (PONZIO, *G.* **24** II, 280). — Öl. Kp_{17}: 197—198°.

Benzal-arabinamin $C_{12}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Arabinamin und überschüssigem siedendem Benzaldehyd (ROUX, *C. r.* **136**, 1081; *A. ch.* [8] **1**, 173). — Blättchen. F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzal-glykamin $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus siedendem Benzaldehyd und Glykamin (ROUX, *C. r.* **134**, 292; *A. ch.* [8] **1**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Benzol. — Wird durch Wasser zersetzt.

Benzal-mannamin $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Mannamin und siedendem Benzaldehyd (ROUX, *C. r.* **138**, 505; *Bl.* [3] **31**, 604). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Wasser bereits in der Kälte in seine Komponenten zerlegt.

Benzal-galaktamin $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus siedendem Benzaldehyd und Galaktamin (ROUX, *C. r.* **135**, 692; *A. ch.* [8] **1**, 142). — Rechteckige Blättchen. F: 195—196° (Zers.). Löslich in einem Gemisch aus Alkohol und Benzaldehyd, unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch heißes Wasser rasch zersetzt.

Benzal-chloralammoniak $C_9H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Mischen äquivalenter Mengen Benzaldehyd und trocknen Chloralammoniaks (Bd. I, S. 624) (R. SCHIFF, *B.* **11**, 2166). — Blättchen (aus Benzol). F: 130°. — Wird von verd. Säuren leicht zersetzt. Langsamer wirken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine verd. alkoh. Lösung von Phenylsenföl erzeugt bei schwachem Erwärmen sofort Benzaldehyd, Chloral und Phenylthioharnstoff.

Verbindung $C_{42}H_{37}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei 4—6-stdg. Kochen von Benzaldehyd mit ungefähr der doppelten Menge Ammoniumacetat (PINNER, *B.* **22**, 1598). — Kleine Prismen. F: 247°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure.

Acetylderivat $C_{44}H_{39}O_3N_3 = C_{42}H_{36}O_2N_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 1 Tl. der Verbindung $C_{42}H_{37}O_2N_3$ mit 1 Tl. Natriumacetat und 12 Tln. Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* **22**, 1599). — Kleine Prismen (aus Aceton). F: 178°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Aceton.

Benzaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, Benzalamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Benzalaminoacetal $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von äquimolekularen Mengen Aminoacetal und Benzaldehyd (E. FISCHER, *B.* **26**, 467; POMERANZ, *M.* **14**, 117; **15**, 300). — Farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Öl von schwachem aromatischem Geruch (E. FI.). Kp_{12}: 156° (korr.) (E. FI.), Kp_{20}: 159—160° (P.), Kp_{150}: ca. 220° (FRITSCH, *B.* **26**, 421). Sehr wenig löslich in Wasser (E. FI.). Mischbar mit Alkohol und Äther (E. FI.). — Wird von Natrium in Alkohol zu Benzylaminoacetal reduziert (E. FI.). Wird von Natronlauge beim Kochen nicht verändert (E. FI.). Verd. Schwefelsäure spaltet, besonders beim Erwärmen, Benzaldehyd ab (E. FI.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt zum Teil Abspaltung von Benzaldehyd, zum Teil Kondensation zu Isochinolin ein (P.).

Benzaldehyd-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-imid, β-Benzalamino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von 7,5 g Benzaldehyd zu 10 g β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1922). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{11}: 157°. D^{17}: 0,9878. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther, Petroläther, Essigester und Aceton.

N-Carbaminyl-isobenzaldoxim $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot HC\overset{\frown O \frown}{——}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

N-Carboxymethyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-essigsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot HC\overset{\frown O \frown}{——}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4194.

N-Benzal-milchsäureamid, Milchsäure-benzalamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 7,1 g Acetaldehydcyanhydrin und 10,6 g Benzaldehyd mit 90 ccm reinem, 2% HCl enthaltendem Äther (E. FISCHER, *B.* **29**, 213). — Feine Nadeln oder Spieße (aus Wasser). F: 133—134° (korr.). Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Durch Einw. von heißer verd. Schwefelsäure tritt vollständige Spaltung unter Bildung von Benzaldehyd ein.

α.β-Bis-[benzalamino]-äthan, N.N'-Dibenzal-äthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin bei ca. ½stdg. Erhitzen auf 120° (MASON, *B.* **20**, 270). — Farblose Tafeln (aus Äther). F: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Verändert sich beim Liegen an feuchter Luft. Wird von verd. Säuren in Benzaldehyd und Äthylendiamin zerlegt.

α.β-Bis-[benzalamino]-propan, N.N'-Dibenzal-propylendiamin $C_{17}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen von Benzaldehyd mit Propylendiamin (STRACHE, *B.* **21**, 2361). — Gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol.

Dibenzal-mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen des geschmolzenen Mesodiaminobernsteinsäurediäthylesters mit Benzaldehyd (TAFEL, STERN, *B.* **38**, 1591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5°. 1 Tl. löst sich in ca. 7 Tln. heißem Alkohol. — Wird von 10%iger Salzsäure schon in der Kälte gespalten.

Benzaldehyd-chlorimid $C_7H_6NCl = C_6H_5 \cdot CH:NCl$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Benz-anti-aldoxim (S. 218) in PCl_3 unterhalb 0° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 191). — Fest. Nur in verd. Lösungen beständig. Fast unlöslich in PCl_3, mäßig löslich in Äther. — Zerfällt in freiem Zustande unterhalb 0° in HCl und Benzonitril.

Benzaldimid-N-sulfonsäure, Benzal-sulfamidsäure $C_7H_7O_3NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Sulfamidsäure $NH_2 \cdot SO_3H$ (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* **25**, 475). — Wird von Wasser schon bei 0° in Benzaldehyd und $NH_2 \cdot SO_3H$ zerlegt.

Hydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei mehrmonatigem Stehen von Benzalchlorid mit überschüssigem Ammoniak (ENGELHARDT, *A.* **110**, 78). Bei mehrtägigem Stehen von Benzaldehyd mit wäßr. Ammoniak (LAURENT, *A. ch.* [2] **62**, 24; *A.* **21**, 131; vgl. BORODIN, *A.* **110**, 81). Beim Erwärmen von Benzaldiacetat mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (WICKE, *A.* **102**, 368). Aus Bis-[α-oxy-benzyl]-amin (S. 212) beim Stehen (FRANCIS, *B.* **42**, 2217). — *Darst.* Man übergießt blausäurefreien Benzaldehyd mit wäßr. Ammoniak, läßt 24—28 Stunden in geschlossenem Gefäß stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und krystallisiert sie aus Alkohol um (ROCHLEDER, *A.* **41**, 89). Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Verbindung (R.). Man schüttelt eine unter Zusatz von wenig Seifenlösung hergestellte Emulsion des Benzaldehyds mit konz. wäßr. Ammoniak (FR., *B.* **42**, 2216). Große Krystalle werden erhalten, wenn man Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen Äther und mit konz. wäßr. Ammoniak mischt und längere Zeit stehen läßt (EKMAN, *A.* **112**, 175). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 110° (LAU.), 102° (FÜRTH, *M.* **27**, 840). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (LAU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2668,1 Cal., bei konstantem Vol.: 2666,1 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 179; *A. ch.* [7] **16**, 223). — Hydrobenzamid geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° in das isomere Amarin (Syst. No. 3491) über (BERTAGNINI, *A.* **88**, 127; BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 296). Bei der trocknen Destillation entstehen Lophin (Syst. No. 3492) (LAU., *J. pr.* [1] **35**, 455; RADZISZEWSKI, *B.* **10**, 70) und geringe Mengen Kyaphenin (Syst. No. 3818) (SNAPE, *Soc.* **77**, 779). Behandelt man Hydrobenzamid in absol. Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam, so entstehen Benzylamin und Dibenzylamin (O. FISCHER, *B.* **19**, 748; *A.* **241**, 329). Bei der elektrochemischen Reduktion in ätherhaltiger 78%iger Schwefelsäure bei 4° erhält man Benzylamin (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; *B.* **42**, 4002; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Hydrobenzamid addiert 2 Atome Chlor unter Bildung eines Dichlorids $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ (S. 216) (MÜLLER, *A.* **111**, 144). Wird von Salzsäure unter Bildung von Benzaldehyd und Ammoniumchlorid zerlegt (LAU., *A. ch.* [2] **62**, 25; *A.* **21**, 132). Beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Hydrobenzamid bis auf 240° wurde die Bildung folgender Produkte beobachtet: Benzonitril (EKMAN, *A.* **112**, 157), Benzylchlorid (E.; KÜHN, *A.* **122**, 313), Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 642), Lophin (E., *A.* **112**, 163), eine mit Lophin isomere Base $C_{21}H_{16}N_2$ (S. 216) (KÜ., *A.* **122**, 315), Amarin (KÜ., *A.* **122**, 319), Isoamarin (Syst. No. 3491) (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 640), eine Verbindung $C_{21}H_{20}N_2$ (?) (S. 216) (KÜ., *A.* **122**, 321) und eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ (S. 216) (E., *A.* **112**, 171; KÜ., *A.* **122**, 324). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von Hydrobenzamid entstehen der amorphe polymere Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_x$ (S. 266—267) und Schwefelammonium (CAHOURS, *C. r.* **25**, 457; *J.* **1847/48**, 590). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge geht Hydrobenzamid in Amarin über (FOWNES, *A.* **54**, 364). Beim Schmelzen mit festem Ätzkali entsteht Lophin, neben etwas Benzoesäure (RAU, *B.* **14**, 444; vgl. ROCHLEDER, *A.* **41**, 93). Durch Zusammenreiben von Hydrobenzamid mit salzsaurem Hydroxylamin und Behandlung des Produktes mit Wasser erhält man Benz-anti-aldoxim (LACHOWICZ, *B.* **22**, 2888).

Hydrobenzamid verbindet sich mit Äthyljodid beim Erhitzen auf 80—100° zu Hydrobenzamid-bis-jodäthylat $C_{25}H_{28}N_2I_2$ (S. 216) (BORODIN, *A.* **110**, 79). Verhalten beim Kochen mit Alkohol: LAURENT, *A. ch.* [2] **62**, 26; *A.* **21**, 132; *J. pr.* [1] **35**, 468; ROCHLEDER, *A.* **41**, 90. Bei der Einw. von absol. Alkohol auf mit Chlorwasserstoff gesättigtes Hydrobenzamid entstehen Salmiak und Benzaldehyd-diäthylacetal (LIEKE, *A.* **112**, 303; vgl. EKMAN, *A.* **112**, 173). Leitet man Chlorwasserstoff über die in Bewegung befindliche Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid und 2 Mol.-Gew. absol. Alkohol in Benzol, so entstehen das Hydrochlorid des Benzaldehyd-imids und Benzaldehyd-diäthylacetal (BUSCH, *B.* **29**, 2144). Beim Vermischen einer Lösung von SO_2 in absol. Alkohol mit einer Lösung von Hydrobenzamid in absol. Alkohol wird das Ammoniumsalz der benzaldehydschwefligen Säure ausgefällt, während Benzaldehyd-diäthylacetal gelöst bleibt (OTTO, *A.* **112**, 305). Beim Erhitzen von Hydrobenzamid mit m-Nitro-benzaldehyd in äther. Lösung entsteht 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid (S. 253) (FÜRTH, *M.* **27**, 844). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid in etwas mehr als 2 Mol.-Gew. wasserfreie Blausäure unter Kühlung erhält man das Dinitril $[C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH]_2CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) (PLÖCHL, *B.* **13**, 2119). Läßt man Blausäure auf Hydrobenzamid in Alkohol einwirken, so erhält man α-Benzalamino-phenylessigsäure-nitril („Benzoylazotid") $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (REINECKE, BEILSTEIN, *A.* **136**,

173; vgl. PLÖCHL, *B.* **14**, 1141). Versetzt man eine äther. Lösung von Hydrobenzamid mit 1 Mol.-Gew. Cyanwasserstoff, leitet Chlorwasserstoff ein und kocht das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht das salzsaure Salz des Anhydrids der Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1905) (PL., *B.* **14**, 1139). Hydrobenzamid liefert beim 5-stdg. Erwärmen mit Malonsäure in alkoh. Lösung Zimtsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2603). Liefert in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Cyanessigester bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1909), mit 4 Mol.-Gew. Cyanessigester die Verbindung $C_{22}H_{19}O_3N_3$, die auch aus β-Phenyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 987) durch alkoh. Ammoniak entsteht (BECCARI, *C.* **1902** II, 740). Beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 218) (LACHOWICZ, *M.* **17**, 348). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit Aminen entstehen unter Austritt von Ammoniak Benzalderivate der Amine, so mit Anilin Benzalanilin, mit Piperidin Benzal-dipiperidin $C_6H_5\cdot CH(NC_5H_{10})_2$ (LACH., *M.* **9**, 695). Die Reaktion des Hydrobenzamids mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu α-Phenyl-äthylamin und α.α'-Diphenyl-diäthylamin, mit Phenylmagnesiumbromid zu Benzhydrylamin, mit α-Naphthylmagnesiumbromid zu α-[Naphthyl-(1)]-benzylamin $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C_{10}H_7$ und Isoamarin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 4, 14, 15). Hydrobenzamid kondensiert sich mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in Alkohol, Benzol oder Chloroform zu Hydrobenzamidpyrazolon

$$C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot \underset{CH_3\cdot C\,:\,N}{HC\cdot CO}\!\!>\!N\cdot C_6H_5$$ (Syst. No. 3774)

(BETTI, *G.* **36** II, 432; **37** II, 98). In Gegenwart von Hydrobenzamid oxydiert sich 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in wäßr.-alkoh. Ammoniak zu Rubazonsäure (Syst. No. 3774) (BETTI). — Hydrobenzamid ist nicht giftig (BACCHETTI, *J.* **1855**, 562).

Dichlorid des Hydrobenzamids $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$. *B.* Hydrobenzamid nimmt direkt 2 Atome trocknes Chlor auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit (MÜLLER, *A.* **111**, 144). — Gelbe Flüssigkeit. — Wird durch Wasser zersetzt in NH_4Cl, HCl, Benzonitril und Benzaldehyd (M.). Beim Erhitzen auf 180—200° entweicht HCl und es destillieren Benzonitril und Benzylchlorid über (DELÉPINE, *Bl.* [3] **21**, 11); der verbleibende Rückstand gibt an siedendes Wasser das salzsaure Salz einer Verbindung $C_{28}H_{23}N_2Cl$ (s. u.) ab; durch Äther wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ (s. u.) ausgezogen; zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{23}H_{25}N_3 + HCl$ (s. u.) (M., *A.* **111**, 151).

Verbindung $C_{28}H_{23}N_2Cl$. *B.* Siehe beim Dichlorid des Hydrobenzamids. — Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}N_2Cl + HCl + H_2O$ bildet körnige Krystalle (M., *A.* **111**, 152). Ammoniak fällt daraus eine Verbindung $C_{28}H_{24}N_2$ (Nadeln aus Alkohol). — $2C_{28}H_{23}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. *B.* Siehe beim Dichlorid des Hydrobenzamids. — Nadeln. Sublimiert bei 300°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (M., *A.* **111**, 153).

Verbindung $C_{23}H_{23}N_3$. *B.* Siehe beim Dichlorid des Hydrobenzamids. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (M., *A.* **111**, 155). — $C_{23}H_{23}N_3 + HCl + 2\,H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $2\,C_{23}H_{23}N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Hydrobenzamid auf 230°, neben anderen Produkten (KÜHN, *A.* **122**, 314). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. F: 170°. In kochendem Alkohol sehr leicht löslich. — $C_{21}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 160°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $2C_{21}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag. Kaum löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{21}H_{20}N_2$(?) (vielleicht identisch mit Amarin; vgl. dazu JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 614, 615 Anm.). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Hydrobenzamid auf 230° (KÜHN, *A.* **122**, 321). — F: 100°. — Oxalat $C_{21}H_{20}N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen. F: 240°. — $2C_{21}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische Prismen. Kaum löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von mit HCl gesättigtem Hydrobenzamid auf 230° (EKMAN, *A.* **112**, 171; K., *A.* **122**, 324). Ölig. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Sechsseitige Tafeln. F: 220°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E.). — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln (E.).

Hydrobenzamid-bis-jodäthylat $C_{25}H_{28}N_2I_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrobenzamid mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 80—100°, neben etwas jodwasserstoffsaurem Amarin (BORODIN, *A.* **110**, 79). — Zähes Harz. Unlöslich in Äther, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzal-bis-formamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CHO)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen von 50 g Benzaldehyd mit 50 g Formamid im Wasserbade (BÜLOW, *B.* **26**, 1972). — Nadeln

(aus Wasser). F: 149—150°. Unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 100° in seine Komponenten. Verd. Salzsäure spaltet schon bei Zimmertemperatur Benzaldehyd ab.

Benzal-bis-acetamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen Benzaldehyd und Acetamid bei längerem Erwärmen im Wasserbade oder bei 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler (ROTH, *A.* **154**, 74; BÜLOW, *B.* **26**, 1974). — Haarfeine Krystalle (aus Wasser). F: 240—241° (B.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1 Tl. und bei 100° 3 Tle. (B.). Wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol (R.). — Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber beim Erwärmen mit verd. Salzsäure leicht in Benzaldehyd und Acetamid (resp. NH_3 und Essigsäure) (R.). Bei der trocknen Destillation werden Acetamid, Lophin u. a. Verbindungen gebildet (R.).

Benzal-bis-butyramid $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Butyramid (STRECKER, *A.* **154**, 76). — Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_{24}H_{34}N_4S_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$ bezw. $(C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N:C(SH)\cdot C(SH):N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Diäthylamin und Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). — Hellgelbe Nadeln. F: 165°.

Verbindung $C_{36}H_{58}N_4S_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_5H_{11})_2$ bezw. $(C_5H_{11})_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N:C(SH)\cdot C(SH):N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Diamylamin und Rubeanwasserstoff (WALLACH, *C.* **1899** II, 1025). F: 160°.

Benzal-bis-[carbamidsäure-äthylester], Benzaldiurethan $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Eine Lösung von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Urethan in Benzaldehyd wird mit wenig konz. Salzsäure versetzt (BISCHOFF, *B.* **7**, 634). Statt Salzsäure kann auch Natriumäthylat benutzt werden (HANTZSCH, *B.* **27**, 1250). Man erhitzt 5 g Benzaldehydcyanhydrin mit 3,4 g Urethan 3 Stdn. auf 100° (LEHMANN, *B.* **34**, 370). — Krystalle. F: 171° (B.), 178—179° (korr.) (L.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (B.). Schwer löslich in verd. Alkohol, sehr leicht in heißem (B.).

Benzal-bis-[carbamidsäure-propylester] $C_{15}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Carbamidsäure-propylester in Gegenwart von Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 1082). — Krystalle. F: 143°. Sublimierbar. Schwer löslich in verd. Alkohol. — Wird durch Säuren zersetzt.

Benzal-bis-[carbamidsäure-l-menthylester] $C_{29}H_{46}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Durch Erhitzen von Carbamidsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 36) mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

Benzal-bis-[carbamidsäure-d-bornylester] $C_{29}H_{42}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von Carbamidsäure-d-bornylester (Bd. VI, S. 80) und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff (HALLER, *C. r.* **94**, 870; *J.* **1882**, 393). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 185—187°. — Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Benzaldiharnstoff, Benzaldehyddiureid $C_9H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. oder alkoh. Harnstofflösung mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* **151**, 192; vgl. LÜDY, *M.* **10**, 302). — Krystallpulver. F: 195° (SCH.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol (SCH.). — Liefert beim Erhitzen auf 220—230° NH_3, Cyanursäure und Benzalbiuret $C_6H_5\cdot CH{<}{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}{>}NH$ (Syst. No. 3888) (SCH., *A.* **291**, 369). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und Harnstoff (SCH., *A.* **151**, 193).

Benzal-bis-methylharnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von wenig konz. Salzsäure in die Lösung von N-Methyl-harnstoff (Bd. IV, S. 64) und Benzaldehyd in Alkohol (SCHIFF, *A.* **291**, 370). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 187—188°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Methylbenzalbiuret (Syst. No. 3888), Methylamin, Ammoniak, Benzaldehyd u. a.

Dibenzaltriharnstoff, Dibenzaldehydtriureid $C_{17}H_{20}O_3N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff (SCHIFF, *A.* **151**, 192). Beim Erhitzen einer ziemlich konz. wäßr. oder alkoh. Harnstofflösung mit Benzaldehyd (SCH.). — Krystallinisches Pulver.

Benzal-bis-[O-methyl-isoharnstoff] $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH[NH\cdot C(O\cdot CH_3):NH]_2$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf O-Methyl-isoharnstoff (Bd. III, S. 73) (BRUCE, *Am. Soc.* **26**, 452). — F: 137°. Unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform, löslich in Methylalkohol. — Geht bei Einw. von Chlorwasserstoff in Benzaldiharnstoff über. — $C_{11}H_{16}O_2N_4 + 2HCl$. F: 85° (Zers.).

Benzal-bis-[O-äthyl-isoharnstoff] $C_{13}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH[NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und O-Äthyl-isoharnstoff (Bd. III, S. 74) in wenig absol. Äther) B., *Am.*

Soc. **26**, 453). — F: 154°. Unlöslich in Wasser, Äther, Alkalien; sehr wenig löslich in Benzol; löslich in Chloroform, Aceton, verd. Säuren.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit konz. Ammoniak und so viel absol. Alkohol, daß nach 2 Stdn. sich kein Öl ausscheidet, und läßt 24 Stdn. stehen (LACHOWICZ, *M.* **17**, 347). Bei 48-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester (L.). — Prismen (aus Äther). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in kalten, verd. Säuren, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure NH_3 und Benzaldehyd ab. Beim Erwärmen mit Acetessigester + Alkohol entsteht Phenyl-dihydrolutidin-dicarbonsäure-diäthylester

$$\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C{-\!\!-}NH{-\!\!-}C\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3293). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Anilin entsteht Benzalanilin, mit Phenylhydrazin entsteht Benzal-phenylhydrazin.

Benz-anti-aldoxim, α-Benzaldoxim $C_7H_7ON = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HO\cdot N \end{array}$ [1] Formulierung mit Partial- und Nebenvalenzen: $\begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HO\cdot N \end{array}$ (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 427). — *B.* Man trägt Benzaldehyd in eine wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda ein, versetzt mit Alkohol bis zur Lösung und läßt 24 Stdn. stehen (PETRACZEK, *B.* **15**, 2785; **16**, 824). Man schüttelt eine warm gesättigte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in konz. Salzsäure mit Benzaldehyd und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1137). Man verreibt trocknes Hydrobenzamid mit salzsaurem Hydroxylamin und behandelt das Produkt mit Wasser (LACHOWICZ, *B.* **22**, 2888). Benz-anti-aldoxim entsteht aus Benz-syn-aldoxim durch Belichtung in Benzolsuspension (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 725; *G.* **37 I**, 467), durch längeres Erhitzen (BECKMANN, *B.* **20**, 2767; BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* **26**, 2858), durch Stehenlassen in Berührung mit verd. Schwefelsäure (BE., *B.* **20**, 2767) oder mit Alkohol (BE., *B.* **22**, 1596) oder durch Kochen der äther. Lösung (BE., *B.* **23**, 1686). Bei 24-stdg. Einw. von Hydroxylamin auf amorphen polymeren Thiobenzaldehyd in mäßiger Wärme (LACH, *B.* **16**, 1786). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Benzylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2262). Als Hauptprodukt bei der Oxydation von β-Benzyl-hydroxylamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$ (Syst. No. 1934) mit Luft bei Gegenwart von Wasser (BAM., SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3199). Neben Benz-syn-aldoxim beim Erwärmen von gepulvertem Bisnitrosylbenzyl $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N_2O_2$ (s. bei β-Benzyl-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit verd. Natronlauge (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 356). In geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Hydroxylamin auf Anthranil (Syst. No. 4195) in wäßr.-alkoh. Lösung (BAM., DEMUTH, *B.* **34**, 4024). Aus N-Carbaminyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) beim Erhitzen auf 150°, neben anderen Produkten, oder durch Einw. von Alkalien, neben Alkalicyanat (CONDUCHÉ, *Bl.* [3] **35**, 426; *A. ch.* [8] **12**, 557, 568).

Darstellung. Man versetzt Benzaldehyd mit überschüssiger 20—25 %iger Natronlauge und trägt allmählich salzsaures Hydroxylamin ein; ist alles Öl verschwunden, so läßt man erkalten, löst das etwa auskrystallisierende Natriumsalz des Benz-anti-aldoxims durch Zusatz von etwas Wasser, schüttelt wiederholt mit wenig Äther aus und fällt die wäßr. Lösung durch CO_2 (BECKMANN, *B.* **23**, 1684).

Prismen. F: 35° (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* **26**, 2858), 34° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 178), 33° (BECKMANN, *Ph. Ch.* **22**, 611). Benz-anti-aldoxim existiert außer in der bei 33° schmelzenden Modifikation noch in einer Modifikation vom Schmelzpunkt 5°. Diese erhält man durch Erhitzen der bei 33° schmelzenden Modifikation auf 100° und plötzliches Abkühlen auf —20° bis —25° (BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3877; vgl. BECKMANN, *B.* **37**, 3043). Kp_5: 118° (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1432); Kp_{10}: 118—119°; Kp_{14}: 123—124°; Kp_{31}: 138—139°; Kp_{53}: 152—153° (LUX., *Soc.* **69**, 178); Kp_{14}: 117,5° (korr.) (BOUR., DA., *B.* **26**, 2858). $D_4^{21,4}$: 1,0819 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216); D_4^{20}: 1,1111 (TR., *B.* **26**, 1432); D^{36}: 1,1150 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 675). Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol (BECKMANN, *B.* **22**, 429) und Äther (PETRACZEK, *B.* **15**, 2785). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 717; **22**, 611; in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 536; in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 722. Einfluß des Benz-anti-aldoxims auf das Drehungsvermögen des Diäthylesters der d-Weinsäure: PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **91**, 505. n_α^{20}: 1,5827; n_D^{20}: 1,5908; n_β^{20}: 1,6104 (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1432); $n_\alpha^{21,4}$: 1,55691; $n_D^{21,4}$: 1,56366; $n_\gamma^{21,4}$: 1,59812 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 217).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichten BECKMANN, LIESCHE, CORRENS (*B.* **56**, 345) und V. AUWERS, OTTENS (*B.* **57**, 446) Arbeiten, nach denen die Konfigurationsformeln der Benzaldoxime möglicherweise zu vertauschen sind.

Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 510. Innere Reibung: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 675. Schmelzwärme: CAMERON, *C.* **1899** I, 278. Verbrennungswärme des festen Benz-anti-aldoxims bei konstantem Vol.: 907,6 Cal. (LANDRIEUX, *C. r.* **140**, 869). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Elektrische Absorption: DR., *Ph. Ch.* **23**, 310. Salzbildung mit trocknem NH_3: HANTZSCH, *B.* **40**, 3800. Geschwindigkeit der Absorption von NH_3: H., *Ph. Ch.* **48**, 320. Benz-anti-aldoxim löst sich leicht in Alkalilaugen und wird aus der Lösung durch CO_2 ausgefällt (PE., *B.* **15**, 2785; BECKMANN, *B.* **20**, 2766). Eine konz. alkoh. Lösung von Natriumäthylat fällt sofort das Natriumsalz $NaC_7H_6ON + H_2O$ (S. 220) (Unterschied und Trennung von Benz-syn-aldoxim) (PE., *B.* **16**, 825; BECKMANN, *B.* **23**, 1685). Benz-anti-aldoxim färbt sich im Gegensatz zum Benz-syn-aldoxim weder mit Eisenchlorid noch mit Kupferacetat in alkoh. Lösung und vereinigt sich nicht mit Silbernitrat oder Mercuronitrat in alkoh. Lösung (BECK, HASE, *A.* **355**, 36).

Benz-anti-aldoxim zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Benzamid und Benzoesäure (PETRACZEK, *B.* **16**, 824). Lagert sich bei Belichtung in Benzollösung nicht in Benz-syn-aldoxim um (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 725; *G.* **37** I, 467). Bei der Einw. von 2 Atomen Brom auf die Lösung von Benz-anti-aldoxim in Chloroform oder Äther entsteht das Hydrobromid des Benz-syn-aldoxims (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 625). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff unterhalb 0° in eine äther. Lösung von Benz-anti-aldoxim fällt das bei 103—105° schmelzende Hydrochlorid des Benz-anti-aldoxims aus; dieses geht beim Umkrystallisieren in das Hydrochlorid des Benz-syn-aldoxims über (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 179). Leitet man Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Benz-anti-aldoxims bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht sofort das Hydrochlorid des Benz-syn-aldoxims (BECKMANN, *B.* **22**, 432; LUX., *Soc.* **69**, 179). Mit Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff entstehen selbst unter 0° nur Salze des Benz-syn-aldoxims (LUX., *Soc.* **69**, 180). Bei der Einw. von Kupferchlorür auf die Toluollösung des Benz-anti-aldoxims entsteht die Kupferchlorürverbindung des Benz-syn-aldoxims (S. 222); diese Kupferchlorürverbindung entsteht auch bei Einw. von alkoh. Kupferchloridlösung auf Benz-anti-aldoxim (COMSTOCK, *Am.* **19**, 488). Setzt man zu einer gefrorenen Mischung von 10 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser Benz-anti-aldoxim und gießt die eben verflüssigte noch klare Mischung auf Eis, so erhält man Benz-syn-aldoxim (BE., *B.* **20**, 1509, 2766). Beim Vermischen von Benz-anti-aldoxim, gelöst in Äther, mit einer äther. Lösung von konz. Schwefelsäure unter Kühlung durch ein Kältegemisch entsteht ein öliges Sulfat des Benz-anti-aldoxims, das aber schon unter 0° in das Sulfat des Benz-syn-aldoxims übergeht (LUX., *Soc.* **69**, 180). Beim Zusatz von Silbernitratlösung zur salpetersauren Lösung des Benz-anti-aldoxims erhält man die Silbernitratverbindung des Benz-syn-aldoxims (S. 222) (FRANCESCONI, PIAZZA, *R. A. L.* [5] **12** II, 131). Ähnlich erhält man beim Versetzen der salpetersauren Lösung des Benz-anti-aldoxims mit Mercuronitratlösung die Mercuronitratverbindung des Benz-syn-aldoxims (S. 223) (FR., PIA., *R. A. L.* [5] **12** II, 132).

Bei der Einw. einer Lösung von NaOCl auf Benz-anti-aldoxim entstehen „Benzaldoximperoxyd" (Syst. No. 4194) (vgl. SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40) und Dibenzenylazoxim (3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol) (Syst. No. 4496) (PONZIO, BUSTI, *C.* **1906** II, 232; *G.* **36** II, 339). Dieselben Verbindungen neben geringen Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure erhält man bei der Oxydation von Benzantialdoxim mit Ferricyankalium in verd. alkal. Lösung (BECKMANN, *B.* **22**, 1589). Beim Einleiten von nitrosen Dämpfen, die aus Salpetersäure (D: 1,4) mit Arsentrioxyd entwickelt werden, in die äther. Lösung von Benz-anti-aldoxim entsteht zuerst „Benzaldoximperoxyd"; bei weiterem Einleiten erhält man Diphenyl-furoxan

$C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$
$N \cdot O \cdot N{>}O$ (Syst. No. 4629) (BECKMANN, *B.* **22**, 1591, 1594; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 44). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N_2O_4 auf 1 Mol.-Gew. Benz-anti-aldoxim in äther. Lösung bildet sich als Hauptprodukt Phenyldinitromethan $C_6H_5 \cdot CH(NO_2)_2$ neben Benzaldehyd, „Benzaldoximperoxyd" und Diphenylfuroxan; bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. N_2O_4 auf 1 Mol.-Gew. Benz-anti-aldoxim entsteht neben Benzaldehyd ausschließlich Phenyldinitromethan (PO., *G.* **36** II, 288; *J. pr.* [2] **73**, 494; *R. A. L.* [5] **15** II, 44). Bei der Oxydation von Benz-anti-aldoxim in äther. Lösung mit Amylnitrit bei Zimmertemperatur entsteht neben „Benzaldoximperoxyd" und Diphenylfuroxan als Hauptprodukt Dibenzenylazoxim (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 520; vgl. auch FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **73**, 253). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entstehen Benzoesäure, Benzhydroxamsäure, Phenylnitromethan in größerer, Benzaldehyd, Dibenzenylazoxim, Benzamid, Benzonitril und salpetrige Säure in kleinerer Menge (BAMBERGER, *B.* **33**, 1781; BA., SCHEUTZ, *B.* **34**, 2023). Benz-anti-aldoxim spaltet sich beim Überleiten über fein verteiltes Nickel oder Kupfer bei 220° in Benzaldehyd, etwas Benzoesäure, Wasser und Benzonitril; bei gleichzeitigem Überleiten von Wasserstoff wird in Gegenwart von Kupfer das Benzonitril zu einem Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzylamin reduziert, in Gegenwart von Nickel das Benzonitril und der Benzaldehyd in Toluol übergeführt (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3]

33, 963; SABATIER, MAI., *A. ch.* [8] **16**, 103). Bei der Reduktion von Benz-anti-aldoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium erhält man Benzaldehyd, Benzylamin, Dibenzylamin und NH_3 (PAAL, GERUM, *B.* **42**, 1559). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung entsteht Benzylamin (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515; BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 141346, 175071; *C.* **1903** I, 1163; **1906** II, 1540). Dieses entsteht auch bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] **71**, 316) oder mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 3232). Bei der Reduktion in siedender alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Benzylamin und Dibenzylamin (FRANZEN, *B.* **38**, 1416). Beim Einleiten von Chlor in eine gut gekühlte Lösung von Benz-anti-aldoxim in konz. Salzsäure scheidet sich α-Nitroso-benzylchlorid $C_6H_5\cdot CHCl\cdot NO$ [stechend riechende, mit blauer Farbe in Alkohol, Chloroform usw. sehr leicht lösliche, wachsartige Masse] ab, welches sich in kurzer Zeit zu Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5\cdot CCl{:}NOH$ isomerisiert (PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3112; vgl. WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2196). Einw. von Brom auf Benz-anti-aldoxim s. S. 219. Beim Erwärmen von Benzantialdoxim mit verd. Salzsäure entstehen Benzaldehyd, Hydroxylamin und Benzonitril (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 746; vgl. PETRACZEK, *B.* **16**, 824). Benz-anti-aldoxim liefert mit einer wäßr. Natriumdisulfitlösung das Natriumsalz des Schwefligsäureesters der [α-Oxybenzyl]-sulfamidsäure $C_6H_5\cdot CH(O\cdot SO_2Na)\cdot NH\cdot SO_3Na$ (S. 212) (PECHMANN, *B.* **20**, 2541). Beim Einträufeln einer Lösung von Benz-anti-aldoxim in wenig Äther in PCl_3 unterhalb 0° wird Benzaldehyd-chlorimid $C_6H_5\cdot CH{:}NCl$ (S. 215) gebildet (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 191). Durch Eintragen von PCl_5 in eine äther. Lösung von Benz-anti-aldoxim unterhalb −8° und nachherige Destillation mit Wasser werden gebildet Benzonitril, Benzaldehyd, $NH_2\cdot OH$, Anilin und wenig Ameisensäure; es ist also zunächst einerseits eine Spaltung in Benzonitril und Wasser erfolgt, andererseits Umwandlung (zu einem kleinen Teile) in Formanilid (LUX., *Soc.* **69**, 190). Bei der Destillation von Benzaldoxim mit Bleioxyd entsteht Benzonitril (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzaldoxim entsteht Benzalhydrazin (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060).

Beim Behandeln von Benz-anti-aldoxim mit Methyljodid in siedender alkoh. Natriumalkoholatlösung (PETRACZEK, *B.* **16**, 826) oder mit Dimethylsulfat in natronalkalischer Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 508) oder mit Diazomethan in äther. Lösung (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425) entsteht Benz-anti-aldoxim-methyläther (S. 223). Beim Erhitzen mit Methylbromid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 80−90° wird das Hydrobromid des N-Methylisobenzaldoxims (Syst. No. 4194) gebildet (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 183). Beim Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylatlösung entsteht Benz-anti-aldoxim-äthyläther (PETR., *B.* **16**, 827). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Benz-anti-aldoxim vereinigt sich mit Chloral in Äther, Benzol oder Ligroin zu Benz-anti-aldoxim-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (BECK, HASE, *A.* **355**, 38; vgl. auch Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 66877; *Frdl.* **3**, 994)). Läßt man auf Benz-anti-aldoxim Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht Benz-anti-aldoxim-acetat $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (HANTZSCH, *B.* **24**, 37); erwärmt man Benz-anti-aldoxim mit Essigsäureanhydrid, so wird (unter Umlagerung des Acetats des Benz-anti-aldoxims in das des Benz-syn-aldoxims) ausschließlich Benzonitril erhalten (LACH, *B.* **17**, 1571; HANTZSCH, *B.* **24**, 41). Benz-anti-aldoxim reagiert mit α-Methyl-β-phenyl-propionylchlorid in Petroläther unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Benzonitril, Benzamid und α-Methyl-β-phenyl-propionsäure (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 453). Gibt in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid selbst unter 0° nur Benzonitril (WERNER, PIQUET, *B.* **37**, 4308). Liefert mit der äquimolekularen Menge Kaliumcyanat in Gegenwart von Salpetersäure N-Carbaminyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (CONDUCHÉ, *Bl.* [3] **35**, 430; *A. ch.* [8] **13**, 22). Mit Phenylisocyanat in Benzol wurde das O-Carbanilsäurederivat des Benz-anti-aldoxims $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 1631) erhalten (GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3101; vgl. BECKMANN, *B.* **23**, 3327). Mit Phenylsenföl in Toluollösung entsteht N.N′-Diphenyl-thioharnstoff (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 158). Über Einw. von o-Tolylsenföl und von p-Tolylsenföl vgl.: PA., *B.* **37**, 159; v. WALTHER, *J. pr.* [2] **74**, 228 Anm. Beim Erwärmen von Benz-anti-aldoxim mit Phenylhydrazin entsteht unter NH_3-Entwicklung α-Benzalphenylhydrazin $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (MINUNNI, CABERTI, *G.* **21** I, 141; vgl. auch MEISTER, *B.* **40**, 3436, Anm. 2). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benz-anti-aldoxim in Äther führt zu α-Anilino-diphenylmethan $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)_2$ (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2097).

$NaC_7H_6ON + H_2O$. *B.* Wird beim Versetzen von Benz-anti-aldoxim mit einer konz. Lösung von Natrium in absol. Alkohol gefällt (PETRACZEK, *B.* **16**, 825; GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* **28**, 2013). Blättchen (P.); Nadeln (G., R.). Leicht löslich in Wasser (P.). Ist in verd. wäßr. Lösung größtenteils dissoziiert (G., R.). Wird durch verd. Säuren unter Rückbildung des Benz-anti-aldoxims zersetzt (P.). Gibt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge (P.).

Benz-syn-aldoxim, β-Benzaldoxim $C_7H_7ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ [1] bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!>\!O$ [1] (vgl. dazu Beck, Hase, *A.* **355**, 53). Formulierung mit Partial- und Nebenvalenzen: $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \|\cdot \\ N\cdot OH \end{matrix}$ (Forster, Dunn, *Soc.* **95**, 427).

B. Durch allmähliches Eintragen eines Gemisches von krystallisiertem (wasserhaltigem) Aluminiumchlorid, sublimiertem Aluminiumchlorid und bei 130° getrocknetem Aluminiumhydroxyd unter Schütteln in ein Gemisch von Knallquecksilber und Benzol bei 40—45°, neben Benzaldehyd, Benzonitril und Benzamid (Scholl, *B.* **32**, 3498; vgl. Ziegler, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Das Hydrochlorid entsteht durch Digestion von Phenylisonitromethan (Bd. V, S. 326) mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in alkal. Lösung, Extraktion des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Äther und Fällen mit Chlorwasserstoff (Hantzsch, Schultze, *B.* **29**, 2252). Das Hydrochlorid entsteht aus Benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin (Beckmann, *A.* **365**, 202). Benz-syn-aldoxim entsteht, wenn man Benz-anti-aldoxim zu einer gefrorenen Mischung von 10 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser gibt und die eben verflüssigte noch klare Mischung auf Eis gießt (Beckm., *B.* **20**, 1509, 2766). Das Sulfat erhält man bei allmählichem Versetzen von 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Benz-anti-aldoxim bei gewöhnlicher Temperatur (Luxmoore, *Soc.* **69**, 180). Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Benz-anti-aldoxims bei gewöhnlicher Temperatur (Beckm., *B.* **22**, 432; Luxm., *Soc.* **69**, 179). Benz-syn-aldoxim bildet sich neben Benz-anti-aldoxim beim Erwärmen von gepulvertem Bisnitrosylbenzyl $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N_2O_2$ (s. bei β-Benzyl-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit verd. Natronlauge (Behrend, König, *A.* **263**, 356). Aus 1 Mol.-Gew. N-Benzolsulfonyl-N-benzylhydroxylamin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1934) und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung (Piloty, *B.* **29**, 1566).

Darst. Man leitet trocknen Chlorwasserstoff, ohne abzukühlen, in die ätherische Lösung des Benz-anti-aldoxims und zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch Sodalösung, welche mit Äther überschichtet ist (Beckmann, *B.* **23**, 1685). Man erwärmt molekulare Mengen von Benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden mit wenig absol. Alkohol am Rückflußkühler, jedoch nicht bis zum Sieden, und trägt das auskrystallisierte Hydrochlorid in Sodalösung, die mit Äther überschichtet ist, ein (B., *A.* **365**, 202).

Dünne, glänzende Tafeln oder Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 128—130° (Beckmann, *B.* **20**, 2768); F: 126° (Beck, *Ph. Ch.* **48**, 674). $D^{127,5}$: 1,1142 (Beck, *Ph. Ch.* **48**, 675). Etwas löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser (Beckmann, *B.* **20**, 2767; **22**, 429). Schwer löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Benz-anti-aldoxim) (Beckmann, *B.* **22**, 429). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: Beckmann, *B.* **22**, 429. Einfluß auf das Drehungsvermögen des Diäthylesters der d-Weinsäure: Patterson, Mc Millan, *Soc.* **91**, 509. Absorptionsspektrum: Hartley, Dobbie, *Soc.* **77**, 510. Innere Reibung: Beck, *Ph. Ch.* **48**, 675. Schmelzwärme: Cameron, *C.* **1899** I, 278. Geschwindigkeit der Absorption von NH_3: Hantzsch, *Ph. Ch.* **48**, 320. Benz-syn-aldoxim löst sich in Alkalilaugen und wird aus den Lösungen durch CO_2 gefällt (Beckmann, *B.* **22**, 1589). Die konz. alkoh. Lösung des Benz-syn-aldoxims gibt mit alkoh. Eisenchloridlösung blutrote, mit alkoh. Kupferacetatlösung gelbgrüne bis olivgrüne Färbung (Beck, Hase, *A.* **355**, 31). Die konz. alkoh. Lösung des Benz-syn-aldoxims gibt mit wäßr.-alkoh. Silbernitratlösung einen Niederschlag der Verbindung $2C_7H_7ON + AgNO_3$ (S. 222), mit alkoh. Mercuronitratlösung einen Niederschag einer Verbindung mit $HgNO_3$ (S. 223) (Beck, Hase, *A.* **355**, 32, 33).

Benz-syn-aldoxim geht bei Belichtung in Benzolsuspension zum größten Teil in Benz-anti-aldoxim über (Ciusa, *R. A. L.* [5] **15** II, 725; *G.* **37** I, 467). Benz-anti-aldoxim entsteht ferner aus Benz-syn-aldoxim durch längeres Erhitzen (Beckmann, *B.* **20**, 2767; Bourgeois, Dambmann, *B.* **26**, 2858; Ciusa, *R. A. L.* [5] **15** II, 725; *G.* **37** I, 468), durch Vermischen mit verd. Schwefelsäure (Be., *B.* **20**, 2767), beim Stehenlassen in Gegenwart von etwas Alkohol (Be., *B.* **22**, 1596), sowie beim Kochen der äther. Lösung (Be., *B.* **23**, 1686). Bestimmung der Geschwindigkeit der Umwandlung von Benz-syn-aldoxim in Benz-anti-aldoxim durch Messung der Veränderungen des Drehungsvermögens von Lösungen des Benz-syn-aldoxims in Diäthyl-d-tartrat: Patterson, Mc Millan, *Soc.* **91**, 510. — Benz-syn-aldoxim verhält sich gegen Ferricyankalium in alkal. Lösung (Be., *B.* **22**, 1590) und gegen Stickstoffoxyde (Be., *B.* **22**, 1591, 1594) wie Benz-anti-aldoxim (S. 219). Auch die Reaktion mit Chlor in konz. Salzsäure verläuft wie bei Benz-anti-aldoxim (S. 220) (Piloty, Steinbock, *B.* **35**,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichten v. Auwers, Ottens (*B.* **57**, 446) eine spektroskopische Untersuchung, nach welcher die Dreiringformel unzutreffend ist und die Konfigurationsformeln der Benzaldoxime möglicherweise zu vertauschen sind.

3112; vgl. WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2196). Bei der Einw. von PCl_3 bei —10° entstehen sofort Benzonitril und das Hydrochlorid des Benz-syn-aldoxims: LUXMOORE, *Soc.* **69**, 192. Bei der Einw. von PCl_5 auf die äther. Lösung von Benz-syn-aldoxim unterhalb —8° erfolgt wie bei Benz-anti-aldoxim einerseits Spaltung in Benzonitril und Wasser, andererseits in geringem Maße Umwandlung in Formanilid (LUX., *Soc.* **69**, 190).

Bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf Benz-syn-aldoxim entstehen Benz-syn-aldoxim-methyläther (S. 223) und als Hauptprodukt N-Methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2177; GO., KJELLIN, *B.* **24**, 2812). Benz-syn-aldoxim reagiert nicht mit Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425). Geschwindigkeit der Alkylierung von Benz-syn-aldoxim mit Äthyljodid und Natriumäthylat: GO., *Z. El. Ch.* **14**, 581. Benz-syn-aldoxim liefert mit Chloral in Petroläther den Benz-syn-aldoxim-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther $C_6H_5\cdot CH:N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (S. 224) (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). Das Hydrochlorid des Benz-syn-aldoxims gibt mit Isonitrosoaceton in Methylalkohol das Hydrochlorid des 4-Oxy-4-methyl-6-phenyl-1.2.5-oxdiazins $\begin{matrix} N\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH \\ \| \qquad\qquad \| \\ C_6H_5\cdot C\text{——}O\text{——}N \end{matrix}$ (Syst. No. 4511) (DIELS, SASSE, *B.* **40**, 4056). Analog verläuft die Reaktion mit Diacetylmonoxim (D., V. D. LEEDEN, *B.* **38**, 3371). Benz-syn-aldoxim bildet mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur Benz-syn-aldoxim-acetat (HANTZSCH, *B.* **24**, 38). Beim Erhitzen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Benz-syn-aldoxim mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht Benzonitril (BECKMANN, *B.* **22**, 434; vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 40). Benz-syn-aldoxim gibt in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid Benzonitril (WERNER, PIQUET, *B.* **37**, 4308). Das Hydrochlorid des Benz-syn-aldoxims bildet bei der Einw. der äquimolekularen Menge von Kaliumcyanat in Wasser N-Carbaminyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (CONDUCHÉ, *C. r.* **140**, 436; *Bl.* [3] **35**, 430; *A. ch.* [8] **13**, 23). Aus Benz-syn-aldoxim und Phenylisocyanat in Äther bei 5° entsteht das O-Carbanilsäurederivat des Benz-syn-aldoxims $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 1631) (BECKMANN, *B.* **23**, 3321; vgl. GOLDSCHMIDT, *B.* **22**, 3112[1])). Bei der Einw. von Benz-syn-aldoxim auf Phenylsenföl in Toluol-Lösung entsteht N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 158). Beim Erwärmen von Benz-syn-aldoxim mit Phenylhydrazin entsteht unter NH_3-Entwicklung α-Benzalphenylhydrazin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (MINUNNI, CABERTI, *G.* **21** I, 142). Die Reaktion zwischen Benz-syn-aldoxim und Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu α-Anilino-diphenylmethan $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)_2$ (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2097).

$C_7H_6ON + 2HF$. F: 50—60° (Zers.) (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 180). — $C_7H_7ON + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Benz-syn-aldoxim oder von Benz-anti-aldoxim, bei gewöhnlicher Temperatur (BECKMANN, *B.* **22**, 432; L., *Soc.* **69**, 179). Blättchen. Rhombisch (FOCK, *Z. Kr.* **18**, 609). Schmilzt rasch erhitzt bei 66—67° (L.). Zerfällt in Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und Benz-syn-aldoxim, welches in der sauren Lösung sich rasch in Benz-anti-aldoxim umwandelt (L.). — $C_7H_7ON + HBr$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim in $CHCl_3$ oder Äther durch 2 At.-Gew. Brom (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 625). Aus Benz-anti-aldoxim in Äther durch Bromwasserstoff unterhalb 0° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 180). Prismen (aus Essigester). F: ca. 80° (E., K. D. N.), 77—78° (L.). — $C_7H_7ON + HI$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim in Äther durch Jodwasserstoff unterhalb 0° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 180). Sehr unbeständig. — $C_7H_7ON + H_2SO_4$. Weiße Masse. Äußerst zerfließlich (L., *Soc.* **69**, 180). — NaC_7H_6ON. *B.* Beim Eintragen von Benz-syn-aldoxim in eine gesättigte Lösung von Natrium in Alkohol; man fällt das in Lösung befindliche Salz mit Äther (BECKMANN, *B.* **22**, 434). Nadeln. Krystallisiert mit $4H_2O$ (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* **28**, 2015). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B.). Erleidet in wäßr. Lösung zum Teil eine hydrolytische Spaltung in Benz-syn-aldoxim und Natronlauge (G., R.). — $2C_7H_7ON + CuCl$. *B.* Durch Behandlung der Lösung von Benz-anti-aldoxim in kaltem Toluol mit Kupferchlorür (COMSTOCK, *Am.* **19**, 488). Farblose Nadeln, die sich schnell verfärben, ohne scharfen Schmelzpunkt. Durch Behandlung mit verd. Natronlauge und Einleiten von CO_2 in die filtrierte Lösung wird Benz-syn-aldoxim erhalten. Erwärmt man die Lösung in Toluol, so scheiden sich Kupferchlorür und Harz aus, und es bildet sich Benzamid. — $2C_7H_7ON + AgNO_3$. *B.* Fällt beim Versetzen einer konz. alkoh. Lösung von Benz-syn-aldoxim mit einer wäßr.-alkoh. Silbernitratlösung (BECK, HASE, *A.* **355**, 32) oder beim Versetzen einer Lösung von Benz-anti-aldoxim in verd. Salpetersäure mit konz. Silbernitratlösung (FRANCESCONI, PIAZZA, *R. A. L.* [5] **12** II, 131) sofort aus. Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich am Licht (P., F.). F: 129—130° (F., P.). Löslich in Alkohol,

---

[1]) Das von GOLDSCHMIDT erhaltene Isomere vom Schmelzpunkt 94° war zufolge der Arbeit von BRADY, DUNN (*Soc.* **109**, 655), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienen ist, ein Gemisch der O-Carbanilsäurederivate von Benz-syn-aldoxim und Benz-anti-aldoxim.

wenig löslich in Äther und Benzol (F., P.). Etwas explosiv (B., H.). Liefert mit siedendem Wasser das Benz-anti-aldoxim, dagegen bei sukzessiver Behandlung mit Alkali und mit CO_2 Benz-syn-aldoxim (F., P.). — $C_7H_7ON + HgNO_3$. *B.* Fällt beim Versetzen einer salpetersauren Lösung von Benz-anti-aldoxim mit einer konz. Mercuronitratlösung aus (F., P., *R. A. L.* [5] **12** II, 132; vgl. auch BECK, HASE, *A.* **355**, 33). Schuppen. F: 92° (Zers.) (F., P.). Liefert bei der Behandlung mit heißem Wasser Benz-anti-aldoxim, bei der sukzessiven Behandlung mit Alkalien und mit CO_2 Benz-syn-aldoxim (F., P.).

O-Methyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-methyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht einige Stunden lang 8 g Benz-anti-aldoxim mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 10 g Methyljodid, destilliert dann den Alkohol ab und scheidet den Methyläther mit Wasser ab (PETRACZEK, *B.* **16**, 826). Man versetzt eine Lösung von Benz-anti-aldoxim in 30%iger Natronlauge mit Dimethylsulfat (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 508). Man läßt auf eine äther. Lösung von Benz-anti-aldoxim eine Lösung von Diazomethan in Äther einwirken (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425, 432). — Fruchtartig riechendes Öl. Kp: 190—192° (PE.); $Kp_{718,8}$: 196° (PO., CH.). Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich (PE.). — Zerfällt bei mehrtägigem Stehen mit mäßig konz. Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures O-Methyl-hydroxylamin $CH_3 \cdot O \cdot NH_2$ (PE.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 160—165° entstehen α-Benzalphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ und O-Methyl-hydroxylamin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 156). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu α-Anilino-diphenylmethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$ (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2098). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (PO., CH.).

O-Methyl-benz-syn-aldoxim, Benz-syn-aldoxim-methyläther $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N-Methyl-isobenzaldoxim bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf Benz-syn-aldoxim (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2177; G., KJELLIN, *B.* **24**, 2812). — Öl. Kp: 190°. Riecht nach Bergamottöl.

N-Methyl-isobenzaldoxim $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot HC \overset{}{—} N \cdot CH_3$ (Ring über O) bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

O-Äthyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-äthyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Benz-anti-aldoxim mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat (PETRACZEK, *B.* **16**, 827). — Ätherisch riechendes Öl. Kp: 207,5—209° (P.). $D_4^{21,7}$: 0,9918 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 731, 732. $n_\alpha^{21,7}$: 1,52880; $n_D^{21,7}$: 1,53498; $n_\gamma^{21,7}$: 1,56628 (BRÜHL). — Wird durch Salzsäure in Benzaldehyd, NH_3 und O-Äthyl-hydroxylamin zerlegt (P.).

N-Äthyl-isobenzaldoxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot HC —— N \cdot C_2H_5$ (Ring über O) bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4194.

O-Propyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-propyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benz-anti-aldoxim mit Propyljodid und alkoh. Natriumäthylat (PETRACZEK, *B.* **16**, 828). — Flüssig. Kp: 225—226°.

O-Isobutyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-isobutyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237—239° (PETRACZEK, *B.* **16**, 828).

O-Allyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-allyläther $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Höchst unangenehm riechendes Öl. Destilliert unzersetzt (PETRACZEK, *B.* **16**, 828).

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man gibt zu einer absol.-alkoh. Lösung von Benz-anti-aldoxim Natriumäthylatlösung (enthaltend 1 Mol.-Gew. Natrium) und dann 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in absol. Alkohol (WERNER, *B.* **27**, 1655). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Festes O-Benzyl-benzaldoxim, fester Benzaldoxim-benzyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nach WERNER, Privatmitteilung, wahrscheinlich anti-Form. — *B.* Entsteht neben salzsaurem O-Benzyl-hydroxylamin, beim Stehen von 10 g des öligen Benzaldoximbenzyläthers (s. u.) mit 50 g konz. Salzsäure und 50 g mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol; man verdunstet die vom ausgeschiedenen salzsauren Benzylhydroxylamin abfiltrierte alkoh. Lösung (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1278). Aus O-Benzyl-hydroxylamin durch Erhitzen auf 160° (SCHROETER, PESCHKES, *B.* **33**, 1978, 1981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 29° (W., B.), 30—31° (SCH., P.). Kp_{18}: 183° (SCH., P.).

Öliges O-Benzyl-benzaldoxim, öliger Benzaldoxim-benzyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nach WERNER, Privatmitteilung, wahrscheinlich Gemisch aus

syn- und anti-Form. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Benz-anti-aldoxim-natrium mit Benzylchlorid (BECKMANN, *B.* **22**, 435). — Öl. Leicht löslich in Alkohol usw. (B.). Unlöslich in konz. Salzsäure (B.). — Bei der Einw. eines aus gleichen Teilen konz. wäßr. und konz. alkoh. Salzsäure bestehenden Gemisches entstehen salzsaures O-Benzyl-hydroxylamin (B., *B.* **22**, 515) und der feste Benzaldoximbenzyläther (S. 223) (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1279). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° werden Benzylchlorid, Benzoesäure und NH_4Cl gebildet (B., *B.* **22**, 437). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure entstehen NH_4I und Benzyljodid (B., *B.* **22**, 1534). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht α-Benzalphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ und O-Benzyl-hydroxylamin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 154). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu α-Anilino-diphenylmethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$ (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2098).

O-[p-Nitro-benzyl]-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-[p-nitro-benzyl]-äther $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzylchlorid durch Benz-anti-aldoxim-natrium in siedendem Alkohol (SCHROETER, PESCHKES, *B.* **33**, 1982). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 60—61°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Läßt sich weder durch Säuren noch durch Phenylhydrazin spalten.

O-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-[$\beta.\beta.\beta$-tri-chlor-α-oxy-äthyl]-äther, Chloral-benz-anti-aldoxim $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim in Äther, Benzol oder Ligroin und Chloral, ferner aus Benzaldehyd und Chloralhydroxylamin (Bd. I, S. 624) in Benzol (BECK, HASE, *A.* **355**, 38, 42, 55; vgl. auch Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 66877; *Frdl.* **3**, 994). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58° (B., H.). — Reagiert nicht mit alkoh. Lösungen von Eisenchlorid, Kupferacetat, Silbernitrat und Mercuronitrat (B., H.).

O-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benz-syn-aldoxim, Benz-syn-aldoxim-[$\beta.\beta.\beta$-tri-chlor-α-oxy-äthyl]-äther, Chloral-benz-syn-aldoxim $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Benz-syn-aldoxim und Chloral in Petroläther (BECK, HASE, *A.* **355**, 38, 55). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78°. — Gibt im Gegensatz zum Chloral-benz-anti-aldoxim in Alkohol mit $FeCl_3$ tiefrote, mit Kupferacetat gelbgrüne Färbung. Mit $AgNO_3$ und $HgNO_3$ in Alkohol erfolgt Abspaltung des Chlorals und Bildung der Metallnitratverbindungen des Benz-syn-aldoxims.

O-[$\beta.\beta.\beta$-Tribrom-α-oxy-äthyl]-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-[$\beta.\beta.\beta$-tri-brom-α-oxy-äthyl]-äther, Bromal-benz-anti-aldoxim $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim in Äther, Benzol oder Ligroin und Bromal (Bd. I, S. 626) (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 64°.

O-[$\beta.\beta.\beta$-Tribrom-α-oxy-äthyl]-benz-syn-aldoxim, Benz-syn-aldoxim-[$\beta.\beta.\beta$-tri-brom-α-oxy-äthyl]-äther, Bromal-benz-syn-aldoxim $C_9H_8O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Benz-syn-aldoxim und Bromal in Petroläther (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). — Krystalle (aus Ligroin). F: 95°.

O-Acetyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-acetat $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benz-anti-aldoxim und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH, *B.* **24**, 37). Aus Benz-syn-aldoxim-acetat bei der Einw. von Brom, Jod, Halogenwasserstoffen, konz. Mineralsäuren oder Acetylchlorid (H.). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei 14—16° (LUXMOORE, *Soc.* **69**, 189). Unlöslich in Alkalicarbonaten (H.). — Liefert mit Ammoniak oder Alkalien schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen Benz-anti-aldoxim (H.). Liefert bei der Einw. von NaSH in absol.-alkoh. Lösung Thiobenzamid, wahrscheinlich durch Umlagerung von primär gebildetem Thiobenzaldoxim (AUGER, BILLY, *C. r.* **136**, 556). Chlorwasserstoff in Äther spaltet in Essigsäure und Benzonitril (MINUNNI, *G.* **22** II, 178).

O-Acetyl-benz-syn-aldoxim, Benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benz-syn-aldoxim bei raschem Lösen in möglichst wenig Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH, *B.* **24**, 38). — Sechsseitige Säulen. F: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Vermischen mit Natronlauge entsteht Benz-syn-aldoxim. Mit Natriumcarbonatlösung oder Kaliumcarbonatlösung entsteht schon in der Kälte Benzonitril. Wird durch Brom, Halogenwasserstoffe, konz. Salzsäure oder Acetylchlorid sofort in Benz-anti-aldoxim-acetat umgewandelt.

N-Carbaminyl-isobenzaldoxim $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

O-Carboxymethyl-benz-anti-aldoxim, Benz-anti-aldoxim-O-essigsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 7-stdg. Erwärmen einer wäßr. Lösung von Benz-anti-aldoxim-kalium mit 1 Mol.-Gew. chloressigsaurem Kalium (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 305). Nadeln (aus heißem Wasser). F: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser. leicht in Alkohol.

— Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Glykolsäure und Benzonitril. Wird durch Aufkochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 100° entstehen Benzaldehyd und NH_3. — $KC_9H_8O_3N + H_2O$. Seideglänzende Prismen. Unlöslich in Alkohol.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der Benz-anti-aldoxim-essigsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 306). — Nadeln. F: 59°.

N-Carboxymethyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-essigsäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot HC \underset{O}{—} N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4194.

„Benzaldoximperoxyd" $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \underset{O}{—} N \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4194.

Phenylisonitromethan $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH:NO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH \underset{O}{\cdot} N \cdot OH$ s. Bd. V, S. 326.

Phenylnitrocarbinol (?) $C_7H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot OH$ (?) s. bei Benzylalkohol, Bd. VI, S. 430, Z. 29 v. u.

Benzaldehyd-hydrazon, Benzalhydrazin $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt 10 g Hydrazinhydrat mit einigen Stücken BaO und läßt langsam 19 g Benzaldehyd hinzufließen; man erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, schüttelt die Lösung mit 2 Vol. Äther und destilliert die äther. Lösung unter stark vermindertem Druck (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 537). Man vermischt Benz-anti-aldoxim mit Hydrazinhydrat (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2060). Man trägt allmählich 25 g Benzaldazin (s. u.) in 20 g siedendes Hydrazinhydrat ein (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3236). — Blättrige Krystallmasse. Riecht nach Seifenlauge (C., P.). Schmilzt gegen 16° (C., P.). Kp_{14}: 140° (C., P.). — Läßt sich mit Natriumamalgam in Alkohol zu Benzylhydrazin reduzieren (C., *B.* **33**, 2460). Zerfällt an feuchter Luft rasch in Benzaldazin und Hydrazinhydrat (C., P.). Mit Jod in äther. Lösung entstehen Benzaldazin, HI, N_2 und jodwasserstoffsaures Hydrazin (C., P.). Benzalhydrazin reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (C., P.). Liefert beim Kochen mit C_2H_5Br Benzaldazin und bromwasserstoffsaures Hydrazin (C., F.). Reagiert sehr heftig mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzaldazin (C., P.). Beim Übergießen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entstehen Benzaldazin und Benzal-acetyl-hydrazin (C., F.). — Pikrat $C_7H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schwer löslicher Niederschlag (C., F.).

Benzaldehyd-methylhydrazon, Methyl-benzal-hydrazin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen Benzaldehyd und Methylhydrazin in wäßr. Lösung (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 62). — Platten (aus Alkohol). F: 179°.

Dibenzalhydrazin, Benzaldazin, „Benzalazin", symm. Diphenyl-azimethylen $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer verd. sauren oder alkal. Lösung von Hydrazin mit Benzaldehyd; man trocknet den erhaltenen Niederschlag an der Luft und krystallisiert ihn dann aus 90%igem Alkohol (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 44). Neben etwas Benzaldehydsemicarbazon aus Harnstoff und Natriumhypochloritlösung in Gegenwart von Benzaldehyd (SCHESTAKOW, D. R. P. 164755; *C.* **1905** II, 1703). Aus Benzalhydrazin in Gegenwart von Wasser (CU., PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 537). Benzaldazin entsteht auch bei der Einw. von Jod oder Chlorwasserstoff auf die äther. Lösung des Benzalhydrazins (CU., P., *J. pr.* [2] **44**, 539), bei der Einw. von Stickoxyden auf Benzalhydrazin (CU., P.), beim Kochen von Benzalhydrazin mit Äthylbromid (CU., FRANZEN, *B.* **35**, 3236). Aus Benzaldehyd-semicarbazon (S. 229) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 220), sowie bei längerem Kochen mit Wasser (YOUNG, WITHAM, *P. Ch. S.* No. 221). Bei längerer Einw. von Alkali auf Benzhydrazid bezw. Benzal-benz-hydrazid (CU., *B.* **33**, 2560). Bei der Oxydation von salzsaurem Benzylhydrazin mit Eisenchloridlösung (WOHL, OESTERLIN, *B.* **33**, 2740). Aus Dibenzyldibenzalhydrotetrazon $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2244) durch Oxydation mit überschüssigem HgO (CU., QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 384; CU., *J. pr.* [2] **62**, 87), oder neben Benzaldehyd-benzylhydrazon durch Einw. von konz. Salzsäure (CU., Q., *B.* **28**, 2347; vgl. CU., *J. pr.* [2] **62**, 89). Aus 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-dihydrid (Syst. No. 3812) bei längerem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 100° bis 150°, neben Benzaldehyd und Benzoesäure (PINNER, *B.* **30**, 1877; *A.* **297**, 269). — Hellgelbe Prismen. F: 93° (CU., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 44). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (CU., J.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (CU., J.). — Benzaldazin gibt bei der Destillation Stilben, Benzonitril und andere Produkte (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 274; vgl. CU., J.). Liefert bei der Reduktion in Alkohol mit Natriumamalgam je nach der Menge des zugeführten Amalgams das Benzyl-benzal-

hydrazin oder N.N'-Dibenzyl-hydrazin (Cu., *J. pr.* [2] **62**, 90, 92; Wohl, Oesterlin, *B.* **33**, 2738). Bei energischer Reduktion mit viel überschüssigem Natrium in Alkohol entsteht Benzylamin (Cu., J., *J. pr.* [2] **39**, 47). Bei der Einw. von Zinkstaub in Alkohol + Eisessig erfolgt Reduktion zu Dibenzylamin (Cu., *J. pr.* [2] **62**, 99; Cu., Franzen, *B.* **34**, 557). Benzaldazin nimmt in Chloroformlösung Chlor auf unter Bildung einer Verbindung, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 57° krystallisiert (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 374, 392). Verbindet sich in CCl_4-Lösung mit 4 Atomen Brom unter Bildung des Tetrabromids $C_6H_5\cdot CHBr\cdot NBr\cdot NBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ (s. u.) (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 385, 386); in Chloroformlösung entsteht daneben die Verbindung $C_{34}H_{26}N_6$ (s. u.) (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 386; vgl. Cu., Q., *B.* **28**, 2347). Addiert Jod beim Schmelzen unter Bildung einer Verbindung, die aus Alkohol in stahlblauen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisiert (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 392). Addiert in Äther 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$ (s. u.) (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 391). Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Hydrazin und Benzaldehyd zerlegt (Cu., J., *J. pr.* [2] **39**, 44). Wird durch siedende Natriumdisulfitlösung z. T. hydrolytisch in Benzaldehyd und Benzalhydrazin bezw. Hydrazin gespalten (Bucherer, Schmidt, *J. pr.* [2] **79**, 404). Beim Eintragen von Benzaldazin in die äther. Lösung von Nitrosylchlorid entsteht Benzalchlorid neben Benzaldehyd (Franzen, Zimmermann, *B.* **40**, 2010). Beim Eintragen von Benzaldazin in siedendes Hydrazinhydrat erhält man Benzalhydrazin (Cu., F., *B.* **35**, 3236). Beim Erhitzen mit P_2S_5 im Vakuum auf 210° entsteht 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol $C_6H_5\cdot C\overset{N\cdot N}{\underset{S}{<>}}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) (Stollé, Kind, *J. pr.* [2] **70**, 426). — Benzaldazin gibt mit Isoamylnitrit bei Gegenwart von Acetylchlorid in Benzol Benzaldehyd und Benzaldehyd-diisoamylacetal unter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffoxydul (F., Z., *B.* **40**, 2010); mit Äthylnitrit erhält man in gleicher Weise Benzaldehyd und Benzaldehyd-diäthylacetal (F., Z.). Bei der Einw. von Pikrylchlorid auf Benzaldazin in heißer alkoh. Lösung entsteht Benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazon (Syst. No. 2068) (Ciusa, Agostinelli, *R. A. L.* [5] **15** II, 241; *G.* **37** I, 216). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Benzaldazin bei Gegenwart von wenig Wasser wird Benzal-benzoyl-hydrazin gebildet (Minunni, Carta-Satta, *G.* **29** II, 379). Benzaldazin gibt mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol α-Benzalphenylhydrazin (Knöpfer, *M.* **30**, 31). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzaldazin führt zu Benzaldehyd-benzylhydrazon (F., Deibel, *B.* **38**, 2717).

Benzaldazintetrabromid $C_{14}H_{12}N_2Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot NBr\cdot NBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldazin, gelöst in Chloroform (Curtius, Quedenfeldt, *B.* **28**, 2347) oder besser in CCl_4 (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 385), und 4 At.-Gew. Brom. Orangerote Krystallkörner. Läßt sich aus trocknem Chloroform oder CCl_4 umkrystallisieren. F: 134°. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Benzaldazin und HBr. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung und Bildung von HBr, Benzaldehyd und etwas Benzaldazin. Spaltet, in der Kälte mit Alkohol behandelt, den größten Teil des Stickstoffs ab unter Bildung von C_2H_5Br und einer flüssigen Verbindung vom Kp_{15}: 50° ($C_6H_5\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$?), welche durch Wasser in Benzaldehyd, Alkohol und HBr zerlegt wird. Beim Auflösen in Aceton entstehen Benzaldazinhydrobromid (s. u.) und Bromaceton. — Benzaldazinhydrochlorid $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Benzaldazin (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 391). Gelbliche Flocken. F: 150°. — Benzaldazinhydrobromid $C_{14}H_{12}N_2 + 2HBr$. *B.* Beim Auflösen von Benzaldazintetrabromid in Aceton (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 388). Krystallinischer Niederschlag. — Verbindung von Benzaldazin mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{14}H_{12}N_2 + CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Bei kurzem Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten in möglichst wenig Alkohol (Ciusa, *G.* **36** II, 96). Hellgelbe Nadeln. F: 97—98°. — Verbindung von Benzaldazin mit Pikrinsäure $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in siedender alkoh. Lösung (Ciusa, *G.* **36** II, 97). Gelbe Nädelchen. F: 148°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Essigester, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Verbindung $C_{34}H_{26}N_6$. *B.* Neben dem Benzaldazintetrabromid (s. o.) bei der Einw. von Brom auf Benzaldazin in Chloroform (Cu., Q., *J. pr.* [2] **58**, 386). — Prismen (aus Alkohol). F: 207°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in Nitrobenzol und Eisessig.

Benzaldehyd-formylhydrazon, Benzal-formyl-hydrazin $C_8H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Vermischen von Formylhydrazin (Bd. II, S. 93) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (Curtius, Schöfer, Schwan, *J. pr.* [2] **51**, 181). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 134°.

Benzaldehyd-acetylhydrazon, Benzal-acetyl-hydrazin $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Acethydrazid (Bd. II, S. 191) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (C., Schö., Schw., *J. pr.* [2] **51**, 185). Durch Übergießen von Benzal-

hydrazin mit Essigsäureanhydrid, neben Benzaldazin (C., FRANZEN, *B.* **35**, 3236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (C., SCHÖ., SCHW.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (C., SCHÖ., SCHW.). — Das Silbersalz reagiert mit Acetylchlorid in Äther unter Bildung von 2-Methyl-5-phenyl-4-acetyl-1.3.4-oxdiazol-dihydrid $CH_3 \cdot C \lessdot \frac{N - N(CO \cdot CH_3)}{O} \gtrdot CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4491) (STOLLÉ, MÜNCH, *J. pr.* [2] **70**, 412). — $AgC_9H_9ON_2$. Pulver. Zersetzt sich bei 227° unter Gasentwicklung (ST., M., *J. pr.* [2] **70**, 399). — $ClHgC_9H_9ON_2$. Weißes Krystallpulver (ST., M.).

Benzaldehyd-triazoacetylhydrazon, Benzal-triazoacetyl-hydrazin, Azidoessigsäure-benzalhydrazid $C_9H_9ON_5 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Triazoessigsäurehydrazid (Bd. II, S. 230) und Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* **41**, 350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (Gasentwicklung). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Einkochen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd, Stickstoff, Hydrazin und NH_3.

Benzaldehyd-propionylhydrazon, Benzal-propionyl-hydrazin $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionylhydrazin und Benzaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 405). — Tafeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzaldehyd-butyrylhydrazon, Benzal-butyryl-hydrazin $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Butyrylhydrazin mit Benzaldehyd (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1054; STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] **69**, 487). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 97° (BOU., BON.), 98° (S., Z.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform (BOU., BON.).

Benzaldehyd-isobutyrylhydrazon, Benzal-isobutyryl-hydrazin $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Isobutyrylhydrazin mit Benzaldehyd (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] **69**, 498). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 103°.

Benzaldehyd-isovalerylhydrazon, Benzal-isovaleryl-hydrazin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Isovalerylhydrazin mit Benzaldehyd (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 413). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser.

Benzaldehyd-palmitoylhydrazon, Benzal-palmitoyl-hydrazin $C_{23}H_{38}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Palmitinsäurehydrazid mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 425). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 78°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol.

Benzaldehyd-crotonylhydrazon, Benzal-crotonyl-hydrazin $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäurehydrazid mit Benzaldehyd (MUCKERMANN, *B.* **42**, 3457). — Hellgelbe feste Masse. F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in heißem Äther.

Oxalsäure-mono-benzalhydrazid, Benzal-oxalhydrazidsäure, Benzalhydrazinoglyoxylsäure $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung des Glyoxylsäurederivats der Oxalhydrazidsäure $HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 600) mit Benzaldehyd (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 1179, 1186). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. — Zersetzt sich mit heißer verd. Salzsäure in Benzaldehyd, Hydrazin und Oxalsäure, mit kalter konz. Salzsäure in Oxalhydrazidsäure und Benzaldehyd.

Benzaldehyd-semioxamazon, Oxalsäure-amid-benzalhydrazid, Oxamidsäure-benzalhydrazid $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln der ca. 30° warmen wäßr. Lösung des Oxamidsäurehydrazids mit Benzaldehyd (KERP, UNGER, *B.* **30**, 589). — Sehr wenig lösliches, weißes Pulver. F: 264° (Gasentwicklung). Auf dem Spatel erhitzt, sublimiert die Substanz in langen Fäden.

Oxalsäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzaloxalhydrazid $C_{16}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Oxalhydrazid, gelöst in Wasser, mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 195). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol.

Oxalsäure-diimid-bis-benzalhydrazid, „Dibenzalcarbohydrazimin" $C_{16}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot (HN:)C \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:(H_2N)C \cdot C(NH_2):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Oxalsäurediimiddihydrazid (Bd. II, S. 560) mit Benzaldehyd (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 254). — Bronzefarbige Blättchen (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

Malonsäure-nitril-[benzalhydrazid], Benzaldehyd-cyanacetylhydrazon, Benzal-cyanacetyl-hydrazin $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln der

wäßr. Lösung von Cyanacethydrazid (Bd. II, S. 591) mit Benzaldehyd (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 687). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174,5°.

Malonsäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzalmalonhydrazid $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäuredihydrazid mit Benzaldehyd auf 100° (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 188). Aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids (Bd. III, S. 658) beim Kochen seiner wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4795). — Schwer lösliche Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 226° (C., SCHÖ., SCHW.).

Bernsteinsäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzalsuccinhydrazid $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Bernsteinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd auf 100° (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 191). — Perlmutterglänzende Blätter.

Methylmalonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methylmalonsäuredihydrazid mit Benzaldehyd (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3375). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 249°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aceton, Äther, Benzol, Ligroin.

Glutarsäure-bis-benzalhydrazid $C_{19}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glutarsäuredihydrazid beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 195). — Nadeln (aus Eisessig). F: 231—232°.

Propylbernsteinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylbernsteinsäuredihydrazid in verd. salzsaurer Lösung und Benzaldehyd (LOCQUIN, *Bl.* [4] **5**, 1074). — Weißes Pulver. F: 226°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Korksäure-bis-benzalhydrazid $C_{22}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der wäßr. Lösung des Korksäuredihydrazids und Benzaldehyd (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 200). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Schwer löslich in Alkohol.

Sebacinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{24}H_{30}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Sebacinsäuredihydrazid, das durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst wird, mit Benzaldehyd (CURTIUS, STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 218). — Moosartige Gebilde (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther.

Tricarballylsäure-tris-benzalhydrazid $C_{27}H_{26}O_3N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tricarballylsäuretrihydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd und Wasser (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 238). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 218°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Kohlensäure-mono-benzalhydrazid, Benzalhydrazin-N-carbonsäure, Benzalhydrazinoameisensäure $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot COOH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2—3-tägigem Stehenlassen der wäßr. Lösungen von unterchlorigsaurem Natrium, Natriumhydroxyd und Harnstoff mit Benzaldehyd (SCHESTAKOW, Ж. **37**, 5; *C.* **1905 I**, 1228). — $NaC_8H_7O_2N_2$. Täfelchen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt langsam in neutralen oder alkalischen, rasch in sauren Lösungen unter Bildung von Benzalhydrazin und Benzaldazin. — Silbersalz. Zersetzungspunkt: 93°.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Hydrazinmonocarbonsäureäthylester (Bd. III, S. 98) mit Benzaldehyd (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 293). Aus dem Silbersalz der Benzalhydrazin-N-carbonsäure und Äthyljodid (SCH., Ж. **37**, 6; *C.* **1905 I**, 1227). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 135—136° (T., L.), 138° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in verd. Essigsäure, sehr leicht in verd. Kalilauge, unlöslich in kaltem Wasser (T., L.). — $KC_{10}H_{11}O_2N_2$. Leicht löslich in Methylalkohol (T., L.). Wird durch Wasser zersetzt (T., L.).

[2-Oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechinmonokohlensäure-benzalhydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzaldehyd und Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid (Bd. VI, S. 775) in verd. alkoh. Lösung in der Wärme (EINHORN, *A.* **300**, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

[3-Oxy-phenyl]-ester, Resorcinmonokohlensäure-benzalhydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzaldehyd und Resorcinmonokohlensäurehydrazid (Bd. VI, S. 817) in warmem, verd. Alkohol (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 197). — Undeutliche Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 175°.

[4-Oxy-phenyl]-ester, Hydrochinonmonokohlensäure-benzalhydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzaldehyd und Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazid (Bd. VI, S. 847) in warmem Alkohol (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 202). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 215° (nach vorherigem Erweichen).

Kohlensäure-amid-benzalhydrazid, Benzalsemicarbazid, Benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Semicarbazid mit Benzaldehyd (THIELE, *A.* **270**, 34; CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 466). Bei der Reduktion von salzsaurem Benziminoäthyläther mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer, Semicarbazid-hydrochlorid enthaltender Lösung (HENLE, *B.* **35**, 3042). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 15 g Hydrazinsulfat und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 8,8 g KCNO, säuert nach 12 Stdn. mit verd. Schwefelsäure an, filtriert, schüttelt das Filtrat mit Benzaldehyd und saugt den gebildeten Niederschlag ab (THIELE, STANGE, *B.* **27**, 32). — Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 214° und 235° unter Zersetzung (TH., *A.* **270**, 34; BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 593). Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, schwer in heißem Äther (TH.). — Beim Erhitzen mit einer alkoh. Lösung von $FeCl_3$ in geschlossenem Rohr auf 125—130° entsteht 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 226). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 220) sowie bei längerem Kochen mit Wasser (YOUNG, WITHAM, *P. Ch. S.* No. 221) entsteht Benzaldazin.

Kohlensäure-ureid-benzalhydrazid, Allophansäure-benzalhydrazid, Benzalaminobiuret $C_9H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Nitrobiuret (Bd. III, S. 126) wird mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte zu Aminobiuret (Bd. III, S. 100) reduziert und die Reduktionslösung mit Benzaldehyd geschüttelt (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Alkalien und konz. Säuren spalten beim Erwärmen.

Kohlensäure-guanidid-benzalhydrazid, Benzalaminodicyandiamidin $C_9H_{11}ON_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln der aus Nitrodicyandiamidin (Bd. III, S. 126) mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnenen Lösung von salzsaurem Aminodicyandiamidin (Bd. III, S. 100) mit Benzaldehyd; die rohe Benzalverbindung wird mit Salzsäure gespalten und die wäßr. Lösung des salzsauren Aminodicyanamidins mit der berechneten Menge Benzaldehyd wiederum geschüttelt (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 111; vgl. JONA, *G.* **38** II, 481). — $C_9H_{11}ON_5 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 226°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (TH., U.). — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, beim Erwärmen mit Salzsäure tritt Spaltung ein (TH., U.).

Kohlensäure-amidin-benzalhydrazid, Benzaldehyd-guanylhydrazon, Benzalaminoguanidin $C_8H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt die Lösung eines Aminoguanidinsalzes mit Benzaldehyd und dann mit überschüssiger konz. Kalilauge (THIELE, *A.* **270**, 35). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 178°; schwer löslich in kaltem Wasser und in (kochendem) Benzol, sehr leicht in Alkohol (TH.). Starke Base; die Salze entstehen schon beim Schütteln von Aminoguanidinsalzen mit Benzaldehyd (TH.). — Bei der Nitrierung entstehen o- und p-Nitro-benzalaminoguanidin (TH., BIHAN, *A.* **302**, 306). Beim Kochen mit Acetessigester in alkoh. Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Salpetersäure entsteht das Benzalhydrazon $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH_3)}{NH\text{———}CO}>CH$ (Syst. No. 3588) (TH., B., *A.* **302**, 307). Mit Benzoldiazoniumchlorid erfolgt in wäßr.-alkoh. Lösung bei —10° Kondensation zu Guanazylbenzol $C_6H_5\cdot C(N:N\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 2092) (WEDEKIND, *B.* **30**, 444). — $C_8H_{10}N_4 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (TH., *A.* **270**, 36). — $C_8H_{10}N_4 + HNO_2$. Blätter (aus $CHCl_3$ + Alkohol). F: 137°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (TH.). — $C_8H_{10}N_4 + HNO_3$. Körner. F: 158°; schwer löslich in kaltem Wasser (TH.). — $C_8H_{10}N_4 + HCl + AuCl_3$. Rotgelber krystallinischer Niederschlag. F: 194° (TH.). — $2C_8H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt langsam erhitzt bei 208° (TH.).

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}O_2N_4 = C_8H_8N_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Benzalaminoguanidins mit überschüssigem Acetanhydrid (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 307). — Weiße krystallinische Warzen. F: 158—159°.

Kohlensäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzalcarbohydrazid $C_{15}H_{14}ON_4 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Carbohydrazid $CO(NH\cdot NH_2)_2$ mit Benzaldehyd (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 471). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Kohlensäure-benzalhydrazid-carbaminylhydrazid, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-benzalhydrazid, 1-Benzal-5-carbaminyl-carbohydrazid $C_9H_{11}O_2N_5 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln einer durch etwas Salzsäure angesäuerten wäßr. Lösung von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid (Bd. III, S. 121) mit einem geringen Überschuß von Benzaldehyd (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 442). — Pulver. F: 212°. Schwer löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung, sehr wenig in siedendem Alkohol.

Kohlensäure-imid-bis-benzalhydrazid, symm. N.N'-Bis-benzalamino-guanidin $C_{15}H_{15}N_5 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH)_2C:NH$. *B.* Die Salze entstehen aus dem Hydrochlorid oder Hydrobromid des symm. N.N'-Diamino-guanidins (Bd. III, S. 122) und Benzaldehyd in schwach angesäuerter wäßr. Lösung; man kocht die Salze mit wäßr. Sodalösung (PELLIZZARI, CANTONI, *B.* **38**, 283; *G.* **35** I, 298; STOLLÉ, HOFMANN, *B.* **37**, 4525). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 180° (P., C., *G.* **35** I, 299), 176° (ST., H.). Unlöslich in Wasser (P., C.; ST., H.), leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (ST., H.), weniger löslich in Benzol (P., C.). — $C_{15}H_{15}N_5 + HCl$. Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 230° (P., C.), 232° (ST., H.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (P., C.). Färbt sich am Licht gelbrot (P., C.). — $C_{15}H_{15}N_5 + HBr$. Nadelförmige Kryställchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 243°; sehr wenig löslich in Wasser (P., C.). Färbt sich am Licht gelbrot (P., C.).

Thiokohlensäure-amid-benzalhydrazid, Benzaldehyd-thiosemicarbazon, Benzalthiosemicarbazid $C_8H_9N_3S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Thiosemicarbazid (Bd. III, S. 195) in warmem Alkohol (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 57). — Platten (aus Wasser). Schmilzt bei 159—160° (Y., E.); sintert bei 155°, schmilzt bei 160° (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2603). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Wasser (Y., E.). Unlöslich in Benzol, Ligroin und CS_2 (F., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Ferrichloridlösung 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4548) (Y., E.).

Thiokohlensäure-methylamid-benzalhydrazid, 4-Methyl-1-benzal-thiosemicarbazid $C_9H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 4-Methyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 72) und Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* **27**, 623). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 160°.

Thiokohlensäure-allylamid-benzalhydrazid, 4-Allyl-1-benzal-thiosemicarbazid $C_{11}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Allyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (HEMPEL, *B.* **27**, 626). Nadeln (aus Methylalkohol). F: 124—125°. Unlöslich in Äther.

Thiokohlensäure-bis-benzalhydrazid, Dibenzal-thiocarbohydrazid $C_{15}H_{14}N_4S = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH)_2 \cdot CS$. *B.* Aus Benzaldehyd und Thiocarbohydrazid (Bd. III, S. 197) (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1100). — Schwach gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 194°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Äther und Wasser.

2-Methyl-1-benzal-semicarbazid $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen der alkoh. Lösung von 2-Methyl-semicarbazid (Bd. IV, S. 549) und Benzaldehyd (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 665), oder beim Versetzen der Lösung von 2-Methyl-semicarbazid in verd. Essigsäure mit Benzaldehyd (Y., O.; MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3286). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol oder verd. Alkohol). F: 159—160° (Y., O.), 162° (M., H.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol (Y., O.) und in Eisessig (M., H.), schwer in Äther und Petroläther (Y., O.). — Wird durch heiße, konz. Salzsäure gespalten unter Bildung von Benzaldehyd (Y., O.). Eine alkoh. $FeCl_3$-Lösung oxydiert zu 5-Oxy-1-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) (Y., O.).

N.N'.N''-Tris-benzalamino-guanidin $C_{22}H_{20}N_6 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:C(NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben Benzaldazin beim Schütteln von rohem N.N'.N''-Triamino-guanidin (Bd. III, S. 122) in salzsaurer Lösung mit Benzaldehyd; man zerlegt es mit Alkali (STOLLÉ, *B.* **37**, 3548). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 196°. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren unter Bildung von Benzaldehyd, Hydrazin und Carbohydrazid gespalten. — $C_{22}H_{20}N_6 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol), die unter Verlust von HCl rasch verwittern und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Unlöslich in Äther.

Benzalhydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester, „Benzalaminohydantoinsäureäthylester“ $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln der schwach angesäuerten Lösung von Hydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester (Bd. IV, S. 556) mit Benzaldehyd (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **31**, 167). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 150°.

Glykolsäure-benzalhydrazid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von Glykolsäurehydrazid (Bd. III, S. 243) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in schwach alkal. Lösung (CURTIUS, *B.* **23**, 3030; *J. pr.* [2] **50**, 281; C., SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 367). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 156,5°; schwer löslich in Wasser und in heißem Äther, leicht in heißem Alkohol (C., *B.* **23**, 3030).

Benzylätherglykolsäure-benzalhydrazid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzylätherglykolsäurehydrazid (Bd. VI, S. 438) mit Benzaldehyd und Wasser (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 365). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 95°.

α-**Benzalhydrazino-propionsäure** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der schwach sauren Lösung von *α*-Hydrazino-propionsäure (Bd. IV, S. 557) mit Benzaldehyd (W. Traube, Longinescu, *B.* **29**, 672). — Nädelchen (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, reichlich in heißem, unlöslich in kaltem Benzol. — Zerfällt mit heißem Wasser sehr leicht in Benzaldehyd und *α*-Hydrazino-propionsäure.

α-**Oxy-propionsäure-benzalhydrazid, Milchsäure-benzalhydrazid** $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Milchsäurehydrazid (Bd. III, S. 285) mit Benzaldehyd (Curtius, Franzen, *B.* **35**, 3240). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158° (Aufhäuser, Dissertation [Heidelberg 1902], S. 33).

α-**Benzalhydrazino-buttersäure** $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der schwach angesäuerten Lösung von *α*-hydrazino-buttersaurem Natrium (Bd. IV, S. 559) mit Benzaldehyd (W. Traube, Longinescu, *B.* **29**, 674). — Krystalle (aus Benzol). F: 125°.

α-**Benzalhydrazino-isobuttersäure** $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von *α*-Hydrazino-isobuttersäure (Bd. IV, S. 559) mit Benzaldehyd (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 15). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144° bis 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Wasserdampf in Benzaldehyd und *α*-Hydrazino-isobuttersäure zerlegt. — $AgC_{11}H_{13}O_2N_2$. Niederschlag.

α-**Benzalhydrazino-isovaleriansäure** $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln der schwach sauren Lösung von *α*-Hydrazino-isovaleriansäure (Bd. IV, S. 561) mit Benzaldehyd (W. Traube, Longinescu, *B.* **29**, 674). — Krystalle (aus Benzol). F: 116°.

d-Weinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von d-Weinsäuredihydrazid mit Benzaldehyd (v. Rothenburg, *B.* **26**, 2058). — Blättchen (aus Alkohol), Platten (aus Pyridin). F: 225° (Zers.) (v. R.), 230° (Zers.) (Frankland, Slator, *Soc.* **83**, 1364). Schwer löslich in Alkohol (v. R.), leichter in Pyridin (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +160,2° in Pyridin (p = 0,3826) (F., S.).

Aminoessigsäure-benzalhydrazid, Glycin-benzalhydrazid, Benzal-glycyl-hydrazin $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und einer konz. wäßr. Lösung von Glycinhydrazid in Gegenwart von wenig Salzsäure (Curtius, Levy, *J. pr.* [2] **70**, 103). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Wasser, unlöslich in Äther.

Acetylaminoessigsäure-benzalhydrazid, Acetylglycin-benzalhydrazid, Acetursäure-benzalhydrazid, Benzal-aceturyl-hydrazin $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Acetylglycinhydrazid (Bd. IV, S. 355) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in wäßr. Lösung (Radenhausen, *J. pr.* [2] **52**, 444). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198°.

Benzalaminoacetyl-diglycylglycin-benzalhydrazid $C_{22}H_{24}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen einer wäßr. Lösung von Triglycylglycin-hydrazid (Bd. IV, S. 379) mit Benzaldehyd (Curtius, *B.* **37**, 1298). — Flockige Masse. F: 228° (Rotfärbung). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, so gut wie unlöslich in den übrigen Solvenzien.

Nitroso-iminodiessigsäure-bis-benzalhydrazid, Nitroso-diglykolamidsäure-bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{18}O_3N_6 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Nitroso-diglykolamidsäure-dihydrazid (Bd. IV, S. 380) mit Benzaldehyd (Curtius, Darapsky, Müller, *B.* **41**, 358). — Weiße Masse. F: 215° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Benzalhydrazin-N-sulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Schütteln einer wäßr. Lösung von hydrazinsulfonsaurem Kalium mit Benzaldehyd in geringer Menge (Stollé, *B.* **32**, 799). — $KC_7H_7O_3N_2S$. Blättchen (aus Alkohol). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Spaltet sich beim Kochen mit verd. Säuren in Benzaldehyd, Hydrazin und Schwefelsäure. — $Ba(C_7H_7O_3N_2S)_2 + BaO$. Rosafarbenes Pulver. Reagiert stark alkalisch.

Tribenzal-bis-methylhydrazin $C_{23}H_{24}N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt in Wasser gelöstes Methylhydrazin (Bd. IV, S. 546) mit überschüssigem Benzaldehyd (Harries, Haga, *B.* **31**, 62). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 109°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Spaltet leicht Benzaldehyd ab.

Benzaldiisonitramin $C_7H_8O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH(N_2O_2H)_2$. *B.* Die Salze entstehen aus Methylbenzylketon oder besser Phenylessigester durch Behandlung der alkoh. Lösung mit Stickoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat, Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Alkali, Ansäuern und Fällen mit Calcium-, Barium-, Blei- oder Silbersalzlösung (W. TRAUBE, *A.* **300**, 124). — Das freie Diisonitramin wird durch Natriumamalgam leicht zu Hydrazin bezw. Benzaldazin reduziert. Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Alkyljodid entstehen nur farblose Ester (s. u.). — $BaC_7H_6O_4N_4$. Farbloses Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Essigsäure.

Dimethylester $C_9H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH(N_2O_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze des Benzaldiisonitramins mit CH_3I in Alkohol (W. TRAUBE, *A.* **300**, 125). — Rhombisch bipyramidal (H. TRAUBE, *A.* **300**, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 447). F: 152°; schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol (W., T.). — Wird durch Natriumamalgam nur schwer angegriffen (W., T.).

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH(N_2O_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze des Benzaldiisonitramins mit Äthyljodid in Alkohol (W. TRAUBE, *A.* **300**, 126). — Krystalle. F: 133°.

[α-Oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure, [α-oxy-benzyl]-phosphinige Säure $C_7H_9O_3P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PHO \cdot OH$. *B.* Man erhitzt in einem mit CO_2 gefüllten Kolben 20 g Benzaldehyd mit 108 ccm einer wäßr. Lösung von H_3PO_2 (enthaltend 369 g in 1 Liter) 7—8 Stdn. lang auf 90—95°, verdünnt die Lösung mit dem 15—20-fachen Vol. Wasser, fällt durch Bleizucker und zerlegt den gewaschenen und in Wasser suspendierten Niederschlag durch H_2S; die wäßr. Lösung wird eingeengt, mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung über Schwefelsäure verdunstet (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 305). — Nicht zerfließliche Blättchen (aus Benzol + Alkohol); F: 108° (MARIE, *A. ch.* [8] **3**, 409). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (VI.), unlöslich in trocknem Äther (M.). Elektrische Leitfähigkeit: VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 352. — Entwickelt beim Erhitzen Benzaldehyd und PH_3 (VI.). Liefert bei der Oxydation mit Brom oder HgO in warmer wäßr. Lösung [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure (S. **233**) (MARIE, *C. r.* **135**, 1118; *A. ch.* [8] **3**, 411). Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert (VI.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130° wird Benzaldehyd abgespalten (VI.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (VI.). — $AgC_7H_8O_3P$. Blättchen. Zersetzt sich bei 90° explosionsartig (M., *A. ch.* [8] **3**, 410 Anm. 2). — $Ba(C_7H_8O_3P)_2$. Nadeln (aus Alkohol) (VI.). — $Ba(C_7H_8O_3P)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Lamellen (aus Wasser) (VI.).

Oxymethyl-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_8H_{11}O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf die Säure $HO \cdot CH_2 \cdot PHO \cdot OH$, die aus Polyoxymethylen und H_3PO_2 bei Wasserbadtemperatur entsteht (MARIE, *C. r.* **138**, 1709; *A. ch.* [8] **3**, 417). — Krystalle (aus Wasser). F: 154°. Löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Oxyisopropyl-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{15}O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Aceton auf [α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure im geschlossenen Rohr bei 100° oder von Benzaldehyd auf oxyisopropyl-unterphosphorige Säure (Bd. I, S. 651) bei 80—90° (MARIE, *C. r.* **138**, 1708; *A. ch.* [8] **3**, 419). — Blättchen (aus Aceton). — F: 182°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — $AgC_{10}H_{14}O_4P$. Krystallinischer Niederschlag.

[α-Oxy-α-methyl-butyl]-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_{12}H_{19}O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyl-propyl-keton auf [α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure in geschlossenem Rohr bei 100—110° (MARIE, *C. r.* **138**, 1708; *A. ch.* [8] **3**, 424). — Krystalle (aus Aceton). F: 170°. Löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

[α-Oxy-α-äthyl-propyl]-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_{12}H_{19}O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH) \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf oxyäthopropyl-unterphosphorige Säure $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot PO_2H_2$ (Bd. I, S. 680) (MARIE, *C. r.* **138**, 1708; *A. ch.* [8] **3**, 423). — Blättchen. F: 192°. Schwer löslich in heißem Wasser und siedendem Aceton, löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

[α-Oxy-isoamyl]-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_{12}H_{19}O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isovaleraldehyd auf [α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure (MARIE, *C. r.* **138**, 1709; *A. ch.* [8] **3**, 418). — Krystalle (aus Wasser). F: 203—205°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Methylalkohol und Aceton.

Bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorige Säure, bis-[α-oxy-benzyl]-phosphinige Säure $C_{14}H_{15}O_4P = [C_6H_5 \cdot CH(OH)]_2PO \cdot OH$. *B.* Man erwärmt (in einem mit CO_2 gefüllten Kolben) 20 g Benzaldehyd mit 9,3 g H_3PO_2 (gelöst in 25 ccm Wasser) 7—8 Stdn. lang auf 90—95°, verjagt freien Benzaldehyd durch Einleiten von CO_2, füllt den Kolben mit Wasser

und filtriert nach dem Umschütteln und Erkalten; der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in verd. Kalilauge gelöst und durch Salzsäure gefällt (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 293). — Nadeln. Zeigt bei 165° beginnende Zersetzung und schmilzt bei 230° (MARIE, *A. ch.* [8] **3**, 411). Sehr schwer löslich in Wasser, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Methylalkohol und Äther (VI.). Elektrische Leitfähigkeit: VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 352. Reagiert stark sauer (VI.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert (VI.). Wird von verd. Schwefelsäure bei 130° in Benzaldehyd und H_3PO_2 zerlegt (VI.). Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung (VI.). — $KC_{14}H_{14}O_4P + 4H_2O$. Prismen (VI.). — $AgC_{14}H_{14}O_4P$. Krystallinischer Niederschlag (VI.). — $Ba(C_{14}H_{14}O_4P)_2 + 6H_2O$. Prismen (aus Alkohol) (VI.). — $Ba(C_{14}H_{14}O_4P)_2 + 7H_2O$. Krusten (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (VI.). — $HgC_{14}H_{14}O_4P$. Fällt aus verd. wäßr. Lösungen in Nadeln aus (VI.).

Äthylester $C_{16}H_{19}O_4P = [C_6H_5\cdot CH(OH)]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz (s. o.) bei mehrstündigem Digerieren mit C_2H_5I im Wasserbad (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 301). — Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in Äther und $CHCl_3$.

[α-Acetoxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_9H_{11}O_4P = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Aus [α-oxy-benzyl]-unterphosphoriger Säure (S. 232) und Acetylchlorid (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 309). — Harz. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$; unlöslich in Äther und Benzol. — Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

Bis-[α-acetoxy-benzyl]-unterphosphorigsäure-äthylester $C_{20}H_{23}O_6P = [C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der bis-[α-oxy-benzyl]-unterphosphorigen Säure und Acetylchlorid (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 303). — Krystallinisch.

[α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure $C_7H_9O_4P = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man vermischt äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und PCl_3 und zerlegt das gebildete Produkt nach einigen Tagen durch die 20-fache Menge Wasser; die wäßr. Schicht enthält die Hauptmenge der entstandenen Oxy-benzyl-phosphinsäure; man schüttelt das gleichzeitig abgeschiedene Öl wiederholt mit Wasser aus, um alle [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure auszuziehen und dampft die wäßr. Lösungen ein (FOSSEK, *M.* **7**, 34). [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure entsteht auch durch 20-stdg. Erhitzen von phosphoriger Säure mit überschüssigem Benzaldehyd auf 100—110° (MARIE, *C. r.* **135**, 1119; *A. ch.* [8] **3**, 409). Durch Oxydation von [α-oxy-benzyl]-unterphosphoriger Säure (S. 232) in warmer wäßr. Lösung mit Brom (M., *C. r.* **135**, 1118) oder mit Quecksilberoxyd (M., *A. ch.* [8] **3**, 411). — Krystalle (aus 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Benzol oder aus Aceton). Zeigt bei ca. 170° beginnende Zersetzung (Abspaltung von Benzaldehyd) und schmilzt bei 195° (MAQUENNEscher Block) (M., *C. r.* **135**, 1119; *A. ch.* [8] **3**, 412). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroin (F.). Ist Phenolphthalein gegenüber zweisäurig (M., *C. r.* **135**, 1120). — Wird selbst durch längeres Erhitzen auf 300° nur unvollständig gespalten unter Bildung eines gelben, in Wasser mit blauer Fluorescenz löslichen Harzes (M., *C. r.* **135**, 1119). Beim Erhitzen mit Brom in wäßr. Lösung in geschlossenem Rohr auf 100° entstehen H_3PO_4 und p-Brom-benzoesäure (F.). — $Ag_2C_7H_7O_4P$. Weißer Niederschlag (M., *C. r.* **135**, 1119; *A. ch.* [8] **3**, 412). — $Ba(C_7H_8O_4P)_2$. Seideglänzende Blättchen (F.). — $BaC_7H_7O_4P$ (F.).

Dimethylester $C_9H_{13}O_4P = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der [α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure und CH_3I oder durch Einw. von Ag_2O auf die Säure in Gegenwart von überschüssigem CH_3I (MARIE, *C. r.* **135**, 1119; *A. ch.* [8] **3**, 412). — Krystalle (aus Äther). F: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in CS_2 und Äther. Spaltet bei der Verseifung zunächst nur 1 Mol. Methylalkohol ab und zerfällt dann langsam in seine Komponenten.

Substitutionsprodukte des Benzaldehyds.

2-Chlor-benzaldehyd, o-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chromylchlorid auf o-Chlor-toluol in CS_2-Lösung (STUART, ELLIOT, *Soc.* **53**, 803) oder CCl_4-Lösung (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1636) und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser. Durch Oxydation von o-Chlor-toluol mit Braunstein und Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960). Durch Oxydation von o-Chlor-toluol mit Cerdioxyd in Gegenwart von 60—65 %iger Schwefelsäure bei 50—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 174238; *C.* **1906** II, 1297). Durch Erhitzen von o-Chlor-benzalchlorid mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 170° (HENRY, *B.* **2**, 136), mit entwässerter Oxalsäure auf 150—160° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 368) oder mit schwach rauchender Schwefelsäure (E., SCHWECHTEN, *A.* **260**, 55). Neben m-Chlor-benzaldehyd, 2.5-Dichlor-benzaldehyd, 3.4-Dichlor-benzaldehyd und Hexachlorbenzol beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875; *A.* **296**, 64). Durch Oxydation von o-Chlor-zimtsäure mit $KMnO_4$ (STUART, *Soc.* **53**, 140).

Darst. Man oxydiert o-Chlor-toluol mit Mangandioxyd in Gegenwart von 65%iger Schwefelsäure bei 40° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960). Man versetzt 1100 g rohes o-Chlor-benzalchlorid mit einem Gemisch aus 2200 g konz. H_2SO_4 und 2200 g rauch. Schwefelsäure (mit 10% SO_3), rührt 6 Stdn. um, läßt dann die abgegossene schwefelsaure Lösung auf Eis fließen und trennt den ölig abgeschiedenen o-Chlor-benzaldehyd von der wäßr. Schicht (ERDMANN, *A.* **272**, 152). Darst. aus dem bei der partiellen Chlorierung des o-Nitro-toluols gewonnenen, o-Chlor-benzylchlorid enthaltenden Reaktionsprodukt: KALLE & Co., D. R. P. 110010, 115516; *C.* **1900** II, 460, 1168.

Trennung des o-Chlor-benzaldehyds von p-Chlor-benzaldehyd durch fraktionierte Destillation und Krystallisation: Hö. F., D. R. P. 207157; *C.* **1909** I, 962.

Nadeln. Riecht stechend (HENRY, *B.* **2**, 136). Kp_{748}: 208° (Höchster Farbw., D. R. P. 207157; *C.* **1909** I, 962). F: +11° (Hö. F.). D^8: 1,29 (HENRY, *J.* **1869**, 509). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure o-Chlor-benzoesäure (HE., *B.* **2**, 136). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (ERDMANN, *A.* **272**, 153). Beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen von Sulfiten unter Druck auf 110° entsteht Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (GEIGY & Co., D.R.P. 88952; *Frdl.* **4**, 133). Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 25° und dann 85° entsteht 6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 98229; *C.* **1898** II, 744). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908** I, 637. — o-Chlor-benzaldehyd wird als Komponente für Triphenylmethanfarbstoffe verwendet, z. B. für die Herstellung von Setoglaucin (*Schultz, Tab.* No. 496) und Setocyanin (*Schultz, Tab.* No. 500). Über Triphenylmethanfarbstoffe aus o-Chlor-benzaldehyd vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 503; BAYER & Co., D. R. P. 150440; *C.* **1904** I, 1115; GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214.

2-Chlor-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Digerieren von 2-Chlor-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Sodalösung (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 56). Beim Umkrystallisieren von 2-Chlor-benz-syn-aldoxim aus säurehaltigem Wasser (BEHREND, NISSEN, *A.* **269**, 401). Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung des 2-Chlor-benz-syn-aldoxims (B., N., *A.* **269**, 391, 401). 2-Chlor-benz-anti-aldoxim entsteht neben 2-Chlor-benz-syn-aldoxim beim Stehenlassen von Bisnitrosyl-o-chlor-benzyl (s. bei β-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (B., N., *A.* **269**, 399). — Dicke Prismen aus Alkohol). Krystallographisches: MILCH, *A.* **260**, 56. F: 75—76° (E., SCH.). Löslich in 1000 Tln. kalten Wassers (B., N.). Sehr leicht löslich in Äther (E., SCH.), leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (B., N.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol entstehen 2-Chlor-benzylamin und Bis-[2-chlor-benzyl]-amin (FRANZEN, *B.* **38**, 1416). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die mäßig verd. äther. Lösung scheiden sich Krystalle des Hydrochlorids ab, welche mit überschüssiger Sodalösung unverändertes 2-Chlor-benz-anti-aldoxim zurückbilden (E., SCH.).

2-Chlor-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Entsteht neben 2-Chlor-benz-anti-aldoxim beim Stehen von Bisnitrosyl-o-chlor-benzyl (s. bei β-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (BEHREND, NISSEN, *A.* **269**, 400); man verdünnt die filtrierte Lösung mit Wasser, so daß auf 1 Tl. der gelösten Oxime 500 Tle. H_2O kommen, und leitet CO_2 ein, wodurch das syn-Oxim gefällt wird. — Nädelchen. Schmilzt bei 98—102°, dabei in das anti-Oxim übergehend. In Wasser schwerer löslich als das anti-Oxim. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol usw. — Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, rascher beim Lösen in säurehaltigem Wasser in die anti-Verbindung über. Gibt beim Leiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung das Hydrochlorid des anti-Oxims. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein unbeständiges Acetylderivat, aus dem Alkalien 2-Chlor-benzonitril abspalten.

O-Acetyl-2-chlor-benz-anti-aldoxim, 2-Chlor-benz-anti-aldoxim-acetat $C_9H_8O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benz-anti-aldoxim und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1923). — Spieße (aus heißem Wasser). F: 80—85°. — Bildet bei der Verseifung mit Sodalösung usw. 2-Chlor-benz-anti-aldoxim zurück.

Bis-[2-chlor-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dichlor-benzaldazin, symm. Bis-[2-chlor-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot N\cdot CH:C_6H_4Cl$. Gelbe Nädelchen (aus viel Alkohol). F: 143,5° (CURTIUS, PAULI, *B.* **34**, 849). — Wird von Natriumamalgam zum symmetrischen Bis-[2-chlor-benzyl]-hydrazin reduziert.

2-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [2-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Pyridin). F: 225—226°; löslich in Eisessig (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1636).

3-Chlor-benzaldehyd, m-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chromylchlorid auf die Lösung von m-Chlor-toluol in CCl_4 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1636). Bei der Oxydation

von m-Chlor-benzylalkohol in 70%iger Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 40—50° (METTLER, *B.* **38**, 2812). Neben 2-Chlor-benzaldehyd, 2.5-Dichlor-benzaldehyd, 3.4-Dichlor-benzaldehyd und Hexachlorbenzol beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875; *A.* **296**, 65). Aus m-Nitro-benzaldehyd durch Reduktion zu m-Amino-benzaldehyd, Diazotierung in saurer Lösung und Zersetzung der Diazoniumsalzlösung durch siedende salzsaure Kupferchlorürlösung (Höchster Farbwerke, D. R. P. 31842, 62950; *Frdl.* **1**, 144; **3**, 62; ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 59; EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 135). — Prismen. F: 17—18° (ER., SCH.), 13° (EICH., EIN.). Kp: 213—214° (ER., SCH.); Kp_{740}: 210,5—211,5° (EICH., EIN.). D^4: 1,2565; D^{15}: 1,2497 (EICH., EIN.). — Bei der Nitrierung mit einem Gemisch von KNO_3 und konz. Schwefelsäure unterhalb 0° entsteht 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (EICH., EIN.; vgl. H. MÜLLER, D. R. P. 30329; 33064; *Frdl.* **1**, 143, 146). Beim Erwärmen mit Alkohol und einigen Tropfen einer wäßr. KCN-Lösung erhält man 3.3'-Dichlor-benzoin (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 33; vgl. auch EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908 II**, 1690).

[3-Chlor-benzal]-diacetat $C_{11}H_{11}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von m-Chlor-benzaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173020; *C.* **1906 II**, 990). — Soll als Campherersatz bei der Herstellung celluloidartiger Massen dienen.

3-Chlor-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH:NOH$. *B.* Beim Erwärmen von m-Chlor-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung im Wasserbade (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 60). — Prismen (aus Alkohol). F: 70—71°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht das Hydrochlorid des 3-Chlor-benz-syn-aldoxims.

3-Chlor-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH:NOH$. *B.* Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung des anti-Oxims; man trägt das Hydrochlorid in überschüssige Sodalösung ein (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 60). — Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 115—116°, dabei in das anti-Oxim übergehend. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 130—140°.

3-Chlor-benzaldehyd-hydrazon, [3-Chlor-benzal]-hydrazin $C_7H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Benzal-[3-chlor-benzal]-hydrazin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3238). — Krystallinische Masse. Kp_{20}: 163—164°.

Benzal-[3-chlor-benzal]-hydrazin, 3-Chlor-benzaldazin $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Chlor-benzal]-hydrazin und Benzaldehyd (C., F., *B.* **35**, 3239). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

3-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [3-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Pyridin). F: 228°; löslich in Eisessig (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1637).

4-Chlor-benzaldehyd, p-Chlor-benzaldehyd $C_7H_5OCl = C_6H_4Cl \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chromylchlorid auf eine Lösung von p-Chlor-toluol in CCl_4 und Zersetzung der entstehenden Verbindung mit Wasser (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1636). Beim Kochen von p-Chlor-benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 352). Beim Kochen von p-Chlor-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser im CO_2-Strome (JACKSON, WHITE, *B.* **11**, 1043; *Am.* **3**, 31). Aus p-Chlor-benzalchlorid beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 170° (BEI., KU., *A.* **146**, 328; **147**, 352), beim Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure auf 150—160° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 368) oder beim Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure (KAESWURM, *B.* **19**, 742; ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 63). Beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetzten Äthylbenzyläther (SINTENIS, *B.* **4**, 699; *A.* **161**, 333). Beim Übergießen von Äthyl-[4-chlor-benzyl]-äther mit Salpetersäure (D: 1,51) (ERRERA, *G.* **17**, 209). Aus diazotiertem p-Amino-benzaldehyd durch Kupferchlorürlösung (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 259). Durch Einw. von p-Chlor-phenylmagnesiumbromid auf Orthoameisensäuretriäthylester in Äther + Toluol und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (BODROUX, *C. r.* **138**, 701; *Bl.* [3] **31**, 587). Bei der Destillation von Tris-[4-chlor-benzyl]-amin mit Bromwasser (BERLIN, *A.* **151**, 140).

Darst. Man diazotiert salzsauren p-Amino-benzaldehyd in verd. Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit unter Kühlung und läßt die Diazoniumsalzlösung langsam in eine auf 0° abgekühlte salzsaure Kupferchlorürlösung fließen; nach 12-stdg. Stehen treibt man den p-Chlor-benzaldehyd mit Wasserdampf ab (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 259).

Trennung des p-Chlor-benzaldehyds von o-Chlor-benzaldehyd durch fraktionierte Destillation und Krystallisation: Höchster Farbw., D. R. P. 207157; *C.* **1909 I**, 962; durch Behandeln des Gemisches mit rauchender Schwefelsäure bei ca. 85°, wobei nur die o-Verbindung sulfuriert wird, während die p-Verbindung unverändert bleibt und mit Wasserdampf abdestilliert werden kann: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 98229; *C.* **1898 II**, 743; durch Behandeln des Gemisches mit einer dem Gehalt an o-Verbindung entsprechenden Menge

Salpeterschwefelsäure unterhalb 5°, wobei nur die o-Verbindung nitriert wird: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 102745; *C.* **1899** II, 408.

Platten. Der Geruch erinnert an Benzaldehyd (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 352). F: 47 (JACKSON, WHITE, *B.* **11**, 1043; *Am.* **3**, 32). Kp: 213—214° (H. ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* **247**, 368); Kp_{748}: 213° (Höchster Farbw., D. R. P. 207157; *C.* **1909** I, 962). Etwas löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Eisessig (J., WH.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht p-Chlorbenzoesäure (J., WH.). Bei der Nitrierung entsteht 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (H. ERDMANN, D. R. P. 62180; *Frdl.* **3**, 63). Mit Stickstoffsulfid erhält man bei 100° Tris-[4-chlorphenyl]-1.3.5-triazin $C_6H_4Cl\cdot C{<}{N=C(C_6H_4Cl) \atop N-C(C_6H_4Cl)}{>}N$ (Syst. No. 3818) (DAVIS, *Soc.* **87**, 1834). Die Verbindung mit Natriumdisulfit ist krystallinisch und schwer löslich (J., WH.). — p-Chlorbenzaldehyd liefert mit KCN 4.4'-Dichlor-benzoin $C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 752) (HANTZSCH, GLOWER, *B.* **40**, 1519). Liefert mit Teraconsäurediäthylester (Bd. II, S. 786) in Gegenwart von Natriumäthylat fast ausschließlich eine Lactonsäure $C_6H_4Cl\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot C[:C(CH_3)_2]\cdot CO$ (Ring über O) oder $(CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:CH\cdot C_6H_4Cl)\cdot CO$ (Ring über O) (Syst. No. 2619) (STOBBE, *A.* **380**, 27, 34). Kondensiert sich mit symm. Diphenylaceton unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff zu α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-butan $C_6H_4Cl\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 8). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908** I, 637.

[4-Chlor-benzal]-diacetat $C_{11}H_{11}O_4Cl = C_6H_4Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von p-Chlor-benzaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173020; *C.* **1906** II, 990). — F: 82°. — Als Campherersatz bei der Herstellung celluloidartiger Massen vorgeschlagen.

4-Chlor-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:NOH$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung im Wasserbade (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 63). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107° (E., SCHW.), 110° (CIAMICIAN, SILBER; vgl. CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 728; *G.* **37** I, 471). Sehr leicht löslich in Äther (E., SCHW.). — Geht in absolut-alkoh. Lösung im Licht zum Teil in das syn-Oxim über (CIA., S.; vgl. CIU.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht das Hydrochlorid des syn-Oxims (E., SCHW.).

4-Chlor-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:NOH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des 4-Chlor-benz-anti-aldoxims; man behandelt das Hydrochlorid mit kalter Sodalösung (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 64). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 140°, dabei in das anti-Oxim übergehend (E., SCHW.). F: 146° (CIAMICIAN, SILBER; vgl. CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 728; *G.* **37** I, 471).

O-[4-Chlor-benzyl]-4-chlor-benzaldoxim, 4-Chlor-benzaldoxim-[4-chlor-benzyl]-äther $C_{14}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Entsteht in wechselnden Mengen durch Einw. von p-Chlor-benzylchlorid auf Natrium-Acetoxim in absol.-alkoh. Lösung und Destillation des entstandenen rohen O-[4-Chlor-benzyl]-acetoxims mit Wasserdampf (SCHROETER, PESCHKES, *B.* **33**, 1984). Durch Zersetzung des O-[4-Chlor-benzyl]-hydroxylamins (Bd. VI, S. 445) in der Hitze (SCH., P., *B.* **33**, 1983). — Krystallnadeln (aus Alkohol). F: 114°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Äußerst beständig gegen Spaltungsreagenzien.

O-Acetyl-4-chlor-benz-syn-aldoxim, 4-Chlor-benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_8O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Aus p-Chlor-benz-syn-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 519). — F: 77—78°.

[4-Chlor-phenyl]-isonitromethan $C_7H_6O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:NO_2H = C_6H_4Cl\cdot CH\cdot N\cdot OH$ (Ring über O) s. Bd. V, S. 331.

4-Chlor-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Chlor-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln aus Pyridin. F: 230°; löslich in Eisessig (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1636).

2.4-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 2.4-Dichlor-benzalchlorid (hergestellt durch Chlorieren von 2.4-Dichlor-toluol in der Siedehitze) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 5% SO_3) auf 40° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 68). — Prismen. Riecht stark nach Benzaldehyd (E., SCH.). F: 70—71° (E. SCH.). — Wird von $KMnO_4$ zu 2.4-Dichlor-benzoesäure oxydiert (E., SCH.). Beim Nitrieren erhält man 4.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214). Beim Erhitzen mit Alkalisulfit in geschlossenem Gefäß entsteht Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (GEIGY & Co., D. R. P. 98321; *C.* **1898** II, 839).

Oxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (E., SCH., *A.* **260**, 69). — Nadeln. F: 136—137°. — Beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung scheidet sich ein Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 133,5° ab, welches bei der Zersetzung mit Soda das unveränderte Oxim liefert.

2.5-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht beim Behandeln von Benzaldehyd mit $SbCl_5$ + Jod, neben o- und m-Chlor-benzaldehyd, 3.4-Dichlor-benzaldehyd und Perchlorbenzol (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 875; *A.* **296**, 62). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, Diazotierung des gebildeten 6-Chlor-3-amino-benzaldehyds in verd. Salzsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung mit Kupferchlorürlösung (ERDMANN, *A.* **272**, 155). — Nadeln (aus Alkohol) (E., SCHWECHTEN, *A.* **260**, 70). F: 57—58° (GN., *B.* **17**, 753). Kp: 230—233° (GN., *B.* **17**, 753). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, CS_2 und Eisessig (E., SCHW.). — Gibt durch Oxydation mit $KMnO_4$ (GN., *B.* **17**, 753; E., SCHW.), wie auch bei der Einw. von alkoh. Kali (GN., B., *A.* **296**, 73) 2.5-Dichlor-benzoesäure. Beim Nitrieren entsteht 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd und in geringer Menge 2.5-Dichlor-3 oder 4-nitro-benzaldehyd (GN., B., *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 74; vgl. GN., *B.* **17**, 753; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 32238; *Frdl.* **1**, 145; H. MÜLLER, D. R. P. 33064; *Frdl.* **1**, 146). 2.5-Dichlor-benzaldehyd löst sich in konz. und rauchender Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus (GN., SCHÜLE, *A.* **299**, 359). Beim Erhitzen mit Alkalisulfitlösungen auf höhere Temperatur unter Druck erhält man 5-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (GEIGY & Co., D. R. P. 91818; *Frdl.* **4**, 187). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf die Chloroformlösung entsteht 2.5-Dichlor-benzalchlorid (GN., SCHÜ.). Beim Stehen der äther. Lösung mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak wird 2.5.2'.5'.2''.5''-Hexachlor-hydrobenzamid (s. u.) gebildet (GN., SCHÜ.). — 2.5-Dichlor-benzaldehyd wird durch 1%ige methylalkoholische Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Benzaldehyd in das entsprechende Acetal (s. u.) übergeführt (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 546). Liefert mit Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure geringe Mengen Diphenyl-[2.5-dichlor-phenyl]-methan (GN., SCHÜ., *A.* **299**, 354). Kann auch mit Phenolen, Aminen und Aminophenolen zu Triphenylmethanderivaten kondensiert werden (GN., SCHÜ.). Findet technische Verwendung zur Herstellung von Neusolidgrün (*Schultz, Tab.* No. 497) und Firnblau (*Schultz, Tab.* No. 501).

2.5-Dichlor-benzaldehyd-dimethylacetal $C_9H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 22-stdg. Stehenlassen des Aldehyds in der 4-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 546). — Gelbliches Öl, das bei 0° erstarrt und bei 15° wieder flüssig wird. Kp_{750}: 257—258° (korr.). D^{18}: 1,274.

2.5-Dichlor-benzaldehyd-di-β-naphthylacetal $C_{27}H_{18}O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH(O\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Zutropfen von 4 ccm konz. wäßr. Salzsäure zur abgekühlten Lösung von 2 g 2.5-Dichlor-benzaldehyd und 3,5 g β-Naphthol in 10 ccm Eisessig (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 348). — Prismen (aus siedendem Eisessig). Bräunt sich bei 200° und schmilzt gegen 205° unter Gasentwicklung.

2.5-Dichlor-benzaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_7H_5O_4Cl_2SNa = C_6H_3Cl_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzaldehyd und Natriumdisulfitlösung (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 68). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

2.5-Dichlor-benzaldehyd-methylimid, [2.5-Dichlor-benzal]-methylamin $C_8H_7NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dichlor-benzaldehyd mit wäßr. Methylamin (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 71). — Nadeln. F: 52°.

2.5.2'.5'.2''.5''-Hexachlor-hydrobenzamid $C_{21}H_{12}N_2Cl_6 = C_6H_3Cl_2\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_3Cl_2)_2$. *B.* Durch Stehenlassen einer konz. äther. Lösung von 2,5 g 2.5-Dichlor-benzaldehyd mit 1,5 ccm konz. wäßr. Ammoniak, rascher mit alkoh. Ammoniak (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 347). — Nadeln (aus heißem Aceton). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und warmem Aceton, schwer in Alkohol und Äther. — Wird beim Erwärmen mit Alkohol teilweise zersetzt, durch Säuren momentan in seine Komponenten gespalten.

2.5-Dichlor-benzaldoxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Dichlorbenzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 68). — Nädelchen (aus verd. Alkohol) (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 71); Blättchen (G., B.). Krystallographisches: WEHRLI, *A.* **296**, 68. F: 127,5—128° (G., B.). — Beim Einleiten von HCl in die konz. äther. Lösung scheidet sich das unveränderte Oxim wieder aus; auch bei Anwendung von verd. äther. Lösung tritt keine Isomerisation ein (G., B.).

2.6-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908 II**, 363). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 70—71°; gibt beim Nitrieren 2.6-Dichlor-3-nitrobenzaldehyd, liefert mit 1 Mol.-Gew. Alkalisulfit unter Druck 6-Chlor-benzaldehyd-sulfon-

säure-(2), mit 2 Mol.-Gew. Alkalisulfit Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.6); beim Sulfonieren erhält man 2.6-Dichlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (G. & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363). — Anwendung zur Darstellung blauer und grüner Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe: G. & Co., D. R. P. 199943, 204034; *C.* **1908** II, 363, 1906.

3.4-Dichlor-benzaldehyd $C_7H_4OCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 3.4-Dichlor-benzalchlorid mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (enthaltend 5% SO_3) auf 30—40°; man gießt die Lösung auf Eis (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 72). — F: 43—44°. Kp: 247° bis 248°. Riecht nach Benzaldehyd. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

3.4-Dichlor-benz-anti-aldoxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-benzaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260** 73). — Mikroskopische Prismen, die bei 114—115° schmelzen. Chlorwasserstoff fällt aus der äther. Lösung salzsaures syn-Aldoxim.

3.4-Dichlor-benz-syn-aldoxim $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH:NOH$. *B.* s. o. beim anti-Aldoxim. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen oberhalb 120°, dabei in das anti-Oxim übergehend (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* **260**, 73).

2.3.4-Trichlor-benzaldehyd $C_7H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CHO$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 2.3.4-Trichlor-benzalchlorid mit 250 g rauchender Schwefelsäure im Wasserbade; man gießt die Lösung in Schnee, löst den erhaltenen Niederschlag in Äther, behandelt die Lösung mit $NaHSO_3$, filtriert die ausgeschiedene Disulfitverbindung ab, löst in Wasser, wäscht die Lösung mit Äther und zerlegt durch Soda (SEELIG, *A.* **237**, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

2.3.6-Trichlor-benzaldehyd $C_7H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3-amino-benzaldehyd durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86—87°.

2.4.5-Trichlor-benzaldehyd $C_7H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trichlor-benzalchlorid mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 238). Entsteht auch beim Behandeln von 1 Tl. 2.4.5-Trichlor-benzalchlorid mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A.* **237**, 147) oder mit 5—10 Tln. warmer konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, D. R. P. 25827; *Frdl.* **1**, 42). — Nadeln. F: 110—111° (B., K.), 112—113° (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (B., K.). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol (B., K.) und Äther, leichter in CS_2 und Benzol und noch leichter in $CHCl_3$ (S.). — Oxydiert sich kaum an der Luft (S.). Mit Natriumsulfit unter Druck entsteht 5-Chlor-benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214). — Verwendung zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen: O. FISCHER, D. R. P. 25827; *Frdl.* **1**, 42.

2.4.6-Trichlor-benzaldehyd $C_7H_3OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-amino-benzaldehyd durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58—59°.

2-Brom-benzaldehyd, o-Brom-benzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von o-Brom-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser in einer CO_2-Atmosphäre (JACKSON, WHITE, *Am.* **3**, 32). Durch Einw. von CrO_2Cl_2 auf o-Brom-toluol in CS_2 und Zersetzen des gebildeten Produktes durch Wasser (STUART, ELLIOT, *Soc.* **53**, 804). Durch Diazotierung von o-Amino-benzaldehyd und Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür (STUART, *Soc.* **53**, 140). — F: 21—22°; Kp: 230° (ST., *Soc.* **53**, 140). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (J., W.).

Oxim $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Oximierung von o-Brom-benzaldehyd (V. MEYER, *B.* **25**, 2188 Anm.). — Nadeln. F: 102°.

3-Brom-benzaldehyd, m-Brom-benzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von m-Brom-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser in einer CO_2-Atmosphäre (JACKSON, WHITE, *Am.* **3**, 32). Aus m-Brom-benzylalkohol in 70%iger Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure oder mit Braunstein bei 40—50° (METTLER, *B.* **38**, 2810). — *Darst.* Man trägt allmählich (späterhin unter Kühlung) 100 g m-Nitro-benzaldehyd in die Lösung von 450 g $SnCl_2$ in 600 g konz. Salzsäure ein, kocht auf, verdünnt nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser und trägt allmählich unterhalb 0° eine Lösung von 46 g $NaNO_2$ in 200 ccm Wasser ein; die entstandene Diazoniumchloridlösung wird allmählich in eine siedende Cu_2Br_2-

Lösung (dargestellt durch Kochen von 100 g Kupfervitriol mit 248 g KBr, 640 ccm Wasser, 88 g konz. Schwefelsäure und 160 g Kupferdraht bis zur Entfärbung) eingetragen und der abgeschiedene m-Brom-benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 141; vgl. v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1890). — Farblose bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch (EI., G.). Kp_{716}: 215—216° (EI., G.); Kp_{726}: 228—230° (ME.). — Liefert bei der Nitrierung 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd (EI., G.; ME., vgl. H. MÜLLER, D. R. P. 33064; *Frdl.* **1**, 147). Gibt mit KCN in 66 %igem Alkohol in geschlossenem Rohr bei 60° 3.3′-Dibrom-benzoin neben anderen Produkten (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1690). Die Kondensation mit Oxyhydrochinon in Gegenwart von wäßr. alkoh. Schwefelsäure führt zu 2.6.7-Trioxy-9-[3-brom-phenyl]-fluoron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2560) (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2879).

HO / C(C_6H_4Br) / OH; O / O / OH

Oxim $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus m-Brom-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Natronlauge (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 143). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71,5°.

4-Brom-benzaldehyd, p-Brom-benzaldehyd $C_7H_5OBr = C_6H_4Br\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chromylchlorid auf p-Brom-toluol in CS_2-Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (WÖRNER, *B.* **29**, 153). Beim Kochen von p-Brom-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser in einer CO_2-Atmosphäre (JACKSON, WHITE, *B.* **11**, 1043; *Am.* **3**, 32). Aus Äthyl-[p-brom-benzyl]-äther und Salpetersäure (D: 1,51) (ERRERA, *G.* **17**, 206). Man bringt Orthoameisensäuretriäthylester mit p-Brom-phenylmagnesiumbromid zur Reaktion und behandelt das Reaktionsprodukt behufs Verseifung mit verd. Mineralsäure (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 187; BODROUX, *C. r.* **138**, 701; *Bl.* [3] **31**, 587). — F: 57° (J., W.). — Bei der Nitrierung mit Salpeter + konz. Schwefelsäure entsteht 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3775).

4-Brom-benzaldehyd-diäthylacetal $C_{11}H_{15}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Orthoameisensäuretriäthylester auf p-Brom-phenylmagnesiumbromid (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188; BODROUX, *C. r.* **138**, 701; *Bl.* [3] **31**, 587). — Gibt bei der Verseifung mit verd. Säure p-Brom-benzaldehyd.

Verbindung $C_7H_5O_4Cl_2BrCr_2 = C_6H_4Br\cdot CH(CrO_2Cl)_2$ (?). *B.* Durch Übergießen von rohem p-Brom-toluol mit CrO_2Cl_2 (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 241). — Brauner Niederschlag. Liefert mit H_2O p-Brom-benzaldehyd.

4-Brom-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus p-Brom-benzaldehyd und einer alkal. Hydroxylaminlösung (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 520). Neben 4-Brom-benz-syn-aldoxim durch Erwärmen von Bisnitrosyl-p-brom-benzyl (s. bei N-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit 4 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung; man fällt mit einer Mineralsäure (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *B.* **30**, 1899). — Nadeln (aus Ligroin) (KJ., KU.); Blättchen (H.). F: 108° (KJ., KU.), 110—111° (H.). In Ligroin schwer löslich, sonst sehr leicht (KJ., KU.).

4-Brom-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Man erwärmt Bisnitrosyl-p-brom-benzyl (Syst. No. 1934) mit 4 Mol.-Gew. Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und fällt nach starkem Verdünnen das syn-Oxim mit CO_2 aus (KJ., KU., *B.* **30**, 1899). — Nadeln (aus Essigester). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

O-[4-Brom-benzyl]-4-brom-benzaldoxim, 4-Brom-benzaldoxim-[4-brom-benzyl]-äther $C_{14}H_{11}ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Entsteht in wechselnden Mengen durch Einw. von p-Brom-benzylbromid auf Natrium-Acetoxim in absol.-alkoh. Lösung und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (SCHROETER, PESCHKES, *B.* **33**, 1984). Durch Destillation des O-[4-Brom-benzyl]-hydroxylamins (SCH., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

O-Acetyl-4-brom-benz-syn-aldoxim, 4-Brom-benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_8O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Brom-benz-syn-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 520). — F: 91—92°.

[4-Brom-phenyl]-isonitromethan $C_7H_6O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CH:NO_2H =$ $C_6H_4Br\cdot CH\cdot N\cdot OH$ (with O bridging CH and N) s. Bd. V, S. 334.

6-Chlor-2-brom-benzaldehyd $C_7H_4OClBr = C_6H_3ClBr\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-toluol durch Oxydation (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* **1909** II, 1514). — Spieße (aus Alkohol). F: 68°.

2-Jod-benzaldehyd, o-Jod-benzaldehyd $C_7H_5OI = C_6H_4I\cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von o-Jod-zimtsäure mit Kaliumpermanganat (STUART, *Soc.* **53**, 141). Man diazotiert o-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung und zersetzt das entstandene Diazoniumsalz mit wäßr. KI-Lösung (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1006). — F: 37° (ST.).

2-Jodoso-benzaldehyd, o-Jodoso-benzaldehyd $C_7H_5O_2I = OHC\cdot C_6H_4\cdot IO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des o-Jod-benzaldehyds; es gibt beim Behandeln mit 2%iger Sodalösung o-Jodoso-benzaldehyd neben viel o-Jodoso-benzoesäure (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1006). — o-Jodoso-benzaldehyd zersetzt sich gegen 210°. — Salzsaures Salz, 2-Formyl-phenyljodidchlorid $OHC\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. Weiße Substanz. Konz. Sodalösung erzeugt nur o-Jod-benzaldehyd.

2-Jod-benzaldoxim $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2 Tln. o-Jod-benzaldehyd und einer Mischung von 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tl. Kaliumcarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1007). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°.

Bis-[2-jod-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dijod-benzaldazin, symm. Bis-[2-jod-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßr. Hydrazinsulfatlösung mit einer alkoh. Lösung von o-Jod-benzaldehyd (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1479). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 184,5°.

2-Jod-benzaldehyd-semicarbazon, [2-Jod-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3I = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 206° (W., R., *B.* **38**, 1479).

3-Jod-benzaldehyd, m-Jod-benzaldehyd $C_7H_5OI = C_6H_4I\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitro-benzaldehyd mit Zinnchlorür + Salzsäure zu m-Amino-benzaldehyd, Diazotierung des letzteren in salzsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung mit einer wäßr. KI-Lösung (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1002). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 57°.

3-Jodoso-benzaldehyd, m-Jodoso-benzaldehyd $C_7H_5O_2I = OHC\cdot C_6H_4\cdot IO$ und Salze vom Typus $OHC\cdot C_6H_4\cdot IAc_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 g m-Jod-benzaldehyd in 10 ccm Chloroform; es gibt beim Verreiben mit überschüssiger konz. Sodalösung m-Jodoso-benzaldehyd (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1003). — Amorph. Zersetzt sich gegen 190°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Scheidet aus Jodkalium Jod aus. Gibt beim Kochen mit Wasser m-Jodo-benzaldehyd und m-Jod-benzaldehyd. — Salzsaures Salz, 3-Formyl-phenyljodidchlorid $OHC\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. Gelbe Krystalle. Natronlauge erzeugt m-Jod-benzaldehyd. — Essigsaures Salz $OHC\cdot C_6H_4\cdot I(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt heißes Wasser in eine Lösung von m-Jodoso-benzaldehyd in wenig Eisessig bis zur beginnenden Trübung und läßt dann einen Tag im Vakuum stehen (P.). Prismen. F: 157°. Scheidet aus Jodkalium Jod ab.

3-Jodo-benzaldehyd, m-Jodo-benzaldehyd $C_7H_5O_3I = OHC\cdot C_6H_4\cdot IO_2$. *B.* Beim Kochen von m-Jodoso-benzaldehyd mit Wasser; man verjagt den gleichzeitig entstandenen m-Jod-benzaldehyd durch Wasserdampf (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1004). — Krystalle. — Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab.

Phenyl-[3-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{13}H_{11}O_2I = OHC\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Verreiben von m-Jodoso-benzaldehyd mit m-Jodo-benzol, Ag_2O und Wasser (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1480). Durch Behandeln des salzsauren Salzes des m-Jodoso-benzaldehyds mit Quecksilberdiphenyl und Wasser, Überführung des entstandenen Jodoniumchlorids in Jodid und Behandlung des letzteren mit feuchtem Ag_2O (W., R.). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung bekannt. — Salze. $C_{13}H_{10}OI\cdot Cl$. Nädelchen (aus Alkohol oder wenig heißem Wasser). F: 167°. — $C_{13}H_{10}OI\cdot Br$. Nadeln. F: 165°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $C_{13}H_{10}OI\cdot I$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 142°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Eisessig. — $C_{13}H_{10}OI\cdot NO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 163°. Löslich in viel Wasser, Alkohol, Äther. — $2C_{13}H_{10}OI\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen. Zersetzt sich bei 169°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol.

3-Jod-benzaldoxim $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2 Tln. m-Jod-benzaldehyd und einer Mischung von 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tl. Kaliumcarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1008). — Nadeln. F: 62—63°. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 3-Jod-benzaldoxim in Chloroform entsteht ein gelber Niederschlag $HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$ (?).

Bis-[3-jod-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dijod-benzaldazin, symm. Bis-[3-jod-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat mit einer alkoh. Lösung von m-Jod-benzaldehyd (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1479). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 146,5°.

3-Jod-benzaldehyd-semicarbazon, [3-Jod-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3I = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 225—226° (W., R., *B.* **38**, 1479).

Semicarbazon des Phenyl-[3-formyl-phenyl]-jodoniumjodids $C_{14}H_{13}ON_3I_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot I$. Säulchen (aus Wasser). Färbt sich bei 170° gelb, schmilzt bei 204°. Fast unlöslich in Alkohol (W., R., *B.* **38**, 1484).

4-Jod-benzaldehyd, p-Jod-benzaldehyd $C_7H_5OI = C_6H_4I\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von p-Jod-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser in einer CO_2-Atmosphäre (JACKSON, WHITE, *B.* **11**, 1043; *Am.* **3**, 32). Durch Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd, Diazotierung des entstandenen p-Amino-benzaldehyds und Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit einer wäßr. KI-Lösung (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 520). — *Darst.* Man löst 20 g Anhydro-p-amino-benzaldehyd (s. bei p-Amino-benzaldehyd, Syst. No. 1873) rasch in 10—15%iger siedender Schwefelsäure, gießt auf ein Gemisch von Eis und etwas konz. Schwefelsäure, fügt zu dem entstandenen dunkelroten Krystallbrei langsam eine wäßr. Lösung von 14 g $NaNO_2$ und zersetzt nach 12-stdg. Stehen die Diazoniumsalzlösung mit einer kalten wäßr. KI-Lösung, kocht am Rückflußkühler, entfernt das Jod mit SO_2 und destilliert mit Wasserdampf (SANDMEYER; vgl. WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3451). — Nadeln (aus Wasser-Alkohol). F: 77° (H.), 77—78° (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1005), 78° (WI., B.). Kp_{725}: 264,5° (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 75). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (U., L.).

4-Jodoso-benzaldehyd, p-Jodoso-benzaldehyd $C_7H_5O_2I = OHC\cdot C_6H_4\cdot IO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des p-Jod-benzaldehyds; es gibt beim Verreiben mit konz. Natriumcarbonatlösung den p-Jodoso-benzaldehyd (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1005). — Hellgelbe Substanz. Leicht löslich in Eisessig. Zersetzt sich gegen 115°. — Gibt beim Kochen mit Wasser p-Jodo-benzaldehyd und p-Jod-benzaldehyd. — Salzsaures Salz, 4-Formyl-phenyljodidchlorid $OHC\cdot C_6H_4\cdot ICl_2$. Gelbe Krystalle.

4-Jodo-benzaldehyd, p-Jodo-benzaldehyd $C_7H_5O_3I = OHC\cdot C_6H_4\cdot IO_2$. *B.* Beim Kochen von p-Jodoso-benzaldehyd mit Wasser, neben p-Jod-benzaldehyd (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1005). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 216°.

Phenyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{13}H_{11}O_2I = OHC\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Verreiben von p-Jodoso-benzaldehyd mit p-Jodo-benzol, Ag_2O und Wasser (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1480). Durch Behandlung des salzsauren Salzes des p-Jodoso-benzaldehyds mit Quecksilberdiphenyl und Wasser, Überführung des entstandenen Jodoniumchlorids in Jodid und Behandlung des letzteren mit feuchtem Ag_2O (W., R.). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung bekannt. — Salze. $C_{13}H_{10}OI\cdot Cl$. Säulchen. F: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{13}H_{10}OI\cdot Br$. F: 157°. In Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich als das Chlorid. — $C_{13}H_{10}OI\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 143° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Äther und Wasser. — $(C_{13}H_{10}OI)_2Cr_2O_7$. Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 151°. — $2C_{13}H_{10}OI\cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Krystalle. Sintert bei 165° und ist bei 172° völlig geschmolzen. — $2C_{13}H_{10}OI\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Säulen. Zersetzt sich bei 180°. Kaum löslich in Alkohol.

Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{14}H_{11}O_3I = (OHC\cdot C_6H_4)_2I\cdot OH$. *B.* Aus p-Jodoso-benzaldehyd, p-Jodo-benzaldehyd und Ag_2O in Wasser (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3446). — Fester Körper. — Das Jodid liefert mit Hydrazinsulfat das Azin (s. nebenstehende Formeln)

```
      N                        CH:N·N:CH
CH <  |  > CH                  |       |
      N          (?) oder
|          |                   |       |
C6H4·I(I)·C6H4                 C6H4·I(I)·C6H4
```

(Syst. No. 4720), mit überschüssigem Hydrazinsulfat außerdem eine Verbindung ($H_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4)_2I\cdot I$ (?); mit Benzidin entsteht aus dem Jodid die Verbindung

```
N——C6H4·C6H4——N
||             ||
HC·C6H4·I(I)·C6H4·CH
```

(Syst. No. 4720). — Salze. $C_{14}H_{10}O_2I\cdot Cl$. Nädelchen (aus heißem Wasser). F: gegen 180°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}O_2I\cdot Br$. Haarfeine Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151°. Löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}O_2I\cdot I$. Goldgelbe, nach Benzaldehyd riechende Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 138°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Ist im Dunkeln beständig, zersetzt sich aber am Licht unter Braunfärbung. Zerfällt bei der Schmelztemperatur vollständig unter Bildung von p-Jod-benzaldehyd. Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Gibt mit Jod in Alkohol das Perjodid $C_{14}H_{10}O_2I\cdot I_3$. — $C_{14}H_{10}O_2I\cdot I_3$. Schwarze Nadeln. Sintert oberhalb 95° und schmilzt gegen 102°. — Pyrochromat. Rotgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich sehr rasch. — Verbindung des Chlorids mit $HgCl_2$. Weiße Nädelchen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 160—168°. — $2C_{14}H_{10}O_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser). Schrumpft bei 168° zusammen und zersetzt sich bei 170° unter Aufschäumen.

4-Jod-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus p-Jod-benzaldehyd und einer alkal. Hydroxylaminlösung (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 521). — Nadeln. F: 122° (H.), 111° (PATTERSON, *Soc.* **69**, 1008).

4-Jod-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ONI = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des 4-Jod-benz-anti-aldoxims, man zerlegt es mit wäßr. Sodalösung (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 521). — F: 160° (H.), 150° (PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **93**, 1047). Verfolgung der Umwandlung in die Antiform in d-Weinsäure-dipropylester-Lösung: P., Mc M.

O-Acetyl-4-jod-benz-syn-aldoxim, 4-Jod-benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_8O_2NI = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-benz-syn-aldoxim und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 521). — F: 127°.

Bis-[4-jod-benzal]-hydrazin, 4.4′-Dijod-benzaldazin, Bis-[4-jod-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat mit einer alkoh. Lösung von p-Jod-benzaldehyd (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1479). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 231°.

4-Jod-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Jod-benzal]-semicarbazid $C_8H_8ON_3I = C_6H_4I\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 224,5° (WILLGERODT, RIEKE, *B.* **38**, 1479).

Semicarbazon des Phenyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodids $C_{14}H_{13}ON_3I_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot I$. Nadeln. F: 212°; löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (W., R., *B.* **38**, 1484).

Disemicarbazon des Bis-[4-formyl-phenyl]-jodoniumjodids $C_{16}H_{16}O_2N_6I_2 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4)_2I\cdot I$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3449).

2-Nitroso-benzaldehyd, o-Nitroso-benzaldehyd $C_7H_5O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Mineralsäuren oder Oxydationsmitteln auf o-[N-Nitroso-hydroxylamino]-benzaldehyd $(HO)(ON)N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Syst. No. 2221) (BAMBERGER, FODOR, *B.* **42**, 2573). Durch Oxydation von Anthranil (Syst. No. 4195) (B., F.). — Weiße Nadeln. F: 109—110°.

3-Nitroso-benzaldehyd, m-Nitroso-benzaldehyd $C_7H_5O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub und Wasser und Oxydation der entstandenen Verbindung $(C_7H_5ON)_x$ (S. 253) (BAMBERGER, *B.* **28**, 250). Durch Eintragen von Zinkstaub in eine mit wäßr. NH_4Cl-Lösung versetzte äther. Lösung von m-Nitro-benzaldehyd bei 30—33° und Behandlung des Produktes mit wäßr. $FeCl_3$-Lösung (WHARTON, Dissertation [Zürich 1905], S. 23; B., *B.* **39**, 4259 Anm. 1). Durch 8-stdg. Kochen von m-Nitro-benzaldehyd mit Alkohol, Wasser, Zinkstaub und NH_4Cl und Oxydieren des entstehenden gelben Produktes (ALWAY, *B.* **36**, 2310; vgl. auch AL., WELSH, *Am. Soc.* **24**, 1058). Neben m-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213) durch Oxydation von m-Hydroxylamino-benzaldehyd mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefelsäure (AL., *B.* **36**, 2310). Bei der Oxydation des N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxims (Syst. No. 4194) mit Eisenchlorid, neben m-Nitro-benzaldehyd und geringen Mengen m-Azoxybenzaldehyd (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039; vgl. AL., *Am.* **28**, 477). — Weiße Nadeln. F: 106,5—107°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; die Schmelze und die Lösungen sind grün (BA., *B.* **28**, 250). m-Nitroso-benzaldehyd ist in siedendem Benzol und in erstarrendem Eisessig monomolekular, in erstarrendem Benzol teilweise dimolekular (AL., BONNER, *Am.* **30**, 111). — Einw. von nitrohydroxylaminsauren Salzen: ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 35.

4-Nitroso-benzaldehyd, p-Nitroso-benzaldehyd $C_7H_5O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben großen Mengen einer nicht mit Dampf flüchtigen, rötlichen Verbindung durch Reduktion von p-Nitro-benzylchlorid mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig und Oxydieren des Produktes mit CrO_3 oder $FeCl_3$ (ALWAY, *B.* **36**, 2309). Durch Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub in siedendem Wasser und Oxydation des entstandenen Produktes mit Eisenchloridlösung (KIRPAL, *B.* **30**, 1599). Durch Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub in Wasser + Alkohol, in Gegenwart von NH_4Cl bei 70° und Oxydation des hellroten, p-Hydroxylamino-benzaldehyd enthaltenden Filtrats mit Eisenchloridlösung (AL., WELSH, *Am. Soc.* **24**, 1056, 1059; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 89978; *Frdl.* **4**, 48; vgl. AL., *B.* **36**, 2304). Neben p-Azoxybenzaldehyd durch Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig und Oxydation des entstandenen p-Hydroxylamino-benzaldehyds mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefelsäure (AL., *B.* **36**, 2308; vgl. *B.* **36**, 794). Neben wenig p-Nitro-benzaldehyd und p-Azoxybenzaldehyd bei allmählichem Eingießen von $FeCl_3$-Lösung in eine heiße wäßr. Lösung des N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxims (Syst. No. 4194) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3038; vgl. AL., *Am.* **28**, 34). Durch Oxydieren von N.N′-Bis-[4-formyl-phenyl]-p-azoxyisobenzaldoxim (Syst. No. 4394) mit

$FeCl_3$ oder Chromsäuremischung, neben p-Azoxybenzaldehyd (AL., *B.* **36**, 793, 2307). — *Darst.* Man trägt in die siedende Lösung von 4 g p-Nitro-benzaldehyd in 200 ccm Wasser 20 g Zinkstaub ein, erhält die Masse 3 Minuten in lebhafter Reaktion, filtriert dann rasch vom Zinkstaub ab und läßt unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf 10%ige $FeCl_3$-Lösung zutropfen (KI., *B.* **30**, 1599). Man versetzt eine Mischung aus 4 g p-Nitro-benzaldehyd, 50 ccm Alkohol und 6 ccm Eisessig allmählich mit 4 g Zinkstaub unter Kühlung, gießt die Lösung des so entstehenden p-Hydroxylamino-benzaldehyds in eine Mischung von $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf (AL., *B.* **36**, 2308). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 137—138° (GA.). Ist geschmolzen oder in Lösung grün (GA.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (GA.). Zeigt sowohl in siedendem Benzol wie in erstarrendem Eisessig einfaches Mol.-Gew. (AL., BONNER, *Am.* **30**, 111). Polymerisiert sich leicht zu einer mit Wasserdampf schwer flüchtigen Verbindung; die polymerisierte Verbindung kann dadurch wieder in den monomolekularen Zustand zurückgeführt werden, daß durch Zusatz von $CaCl_2$ bei der Destillation mit Wasserdampf die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 140° gebracht wird (AL., W., *Am. Soc.* **24**, 1059). p-Nitroso-benzaldehyd löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit tief violetter Färbung unter Bildung der Verbindung $(C_7H_5O_2N)_x$ (s. u.) (AL., *Am.* **28**, 46). — Liefert bei kurzem Kochen mit Anilin in Eisessig [4-Benzolazo-benzal]-anilin $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2134) (AL., *Am.* **28**, 47). Mit m-Nitro-anilin kondensiert sich p-Nitroso-benzaldehyd in Eisessig zu dem m-Nitro-anil des 4-[3-Nitro-benzolazo]-benzaldehyds und mit p-Nitro-anilin zu dem p-Nitro-anil des 4-[4-Nitro-benzolazo]-benzaldehyds (Syst. No. 2134), eine analoge Kondensation mit o-Nitro-anilin tritt nur in sehr geringem Maße ein (AL., GORTNER, *Am.* **36**, 510). Bei kurzem Erhitzen von p-Nitroso-benzaldehyd mit p-Toluidin in Eisessig erhält man neben {4-[p-Toluol-azo]-benzal}-p-toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2134) p-Azoxy-benzal-p-toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N} \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2213) (AL., *B.* **36**, 2310).

Verbindung $(C_7H_5O_2N)_x$. *B.* Aus p-Nitroso-benzaldehyd bei Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte (ALWAY, *Am.* **28**, 46). — Dunkelrotes Pulver (aus Eisessig). F: 204—206°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

2-Nitro-benzaldehyd, o-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

Bildung. Beim Einleiten von Stickstoffoxyden (aus Salpetersäure + As_2O_3) in o-Nitro-toluol bei 150—200° (LAUTH, *Bl.* [3] **31**, 134). Durch Einw. von Isoamylnitrit auf o-Nitro-toluol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht o-Nitro-benz-anti-aldoxim (Höchster Farbw., D. R. P. 107095; *C.* **1900** I, 886; LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274), das bei der Spaltung mit heißer konz. Salzsäure o-Nitro-benzaldehyd liefert (LA.). o-Nitro-benzaldehyd bildet sich in geringer Menge bei der Oxydation von o-Nitro-toluol mit Kaliumdichromat + Schwefelsäure bei 10—15° (LAUTH, *Bl.* [3] **31**, 133). Durch Einw. von Chromsäure auf o-Nitro-toluol, gelöst in einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei 5—12° erhält man 2-Nitro-benzaldiacetat (S. 247), welches durch Kochen mit Säuren zu o-Nitro-benzaldehyd verseift wird (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). o-Nitro-benzaldehyd entsteht aus o-Nitro-toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960), mit schwefelsaurer Mangandioxydsulfatlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175295; *C.* **1906** II, 1589), mit Nickeloxyd (Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 127388; *C.* **1902** I, 150), mit Cerdioxyd in 60—70%iger Schwefelsäure bei 80—85° (Höchster Farbwerke, D. R. P. 174238; *C.* **1906** II, 1297). Beim Kochen von o-Nitro-toluol mit gefälltem Quecksilberoxyd in verd. Natronlauge entsteht 2-Nitro-benzaldimercurioxyd (S. 250) (REISSERT, *B.* **40**, 4210, 4216; D. R. P. 182218; *C.* **1907** I, 1295), welches durch verd. Salpetersäure oder durch salpetrige Säure in Gegenwart von verd. Schwefelsäure in der Siedehitze zu o-Nitro-benzaldehyd oxydiert wird (R., *B.* **40**, 4220; D. R. P. 186881; *C.* **1907** II, 1031); führt man 2-Nitro-benzaldimercurioxyd mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in das Dinitrit $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(HgNO_2)_2$ über und behandelt dieses mit 25%iger Salzsäure unter Kühlung, so erhält man ein Gemisch von o-Nitro-benzaldehyd und dessen Oxim, welches durch Säuren gespalten werden kann (R., *B.* **40**, 4219, 4221; KALLE & Co., D. R. P. 199147; *C.* **1908** II, 299). o-Nitro-benzaldehyd entsteht in theoretischer Ausbeute durch 3-tägiges Stehenlassen einer Mischung von o-Nitro-benzylalkohol und N_2O_4 in Chloroform (COHEN, CALVERT, *Soc.* **71**, 1057). In geringer Menge beim Erhitzen von o-Nitro-benzylalkohol mit wäßr. Natronlauge, neben anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **140**, 663; *Bl.* [3] **33**, 1162; *A. ch.* [8] **6**, 409). Durch Oxydation von [2-Nitro-benzyl]-anilin mit Dichromat und Säure in der Hitze (Höchster Farbw., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129) oder durch Behand-

lung von [2-Nitro-benzyl]-anilin mit $KMnO_4$ in Acetonlösung und Spaltung der entstandenen Benzalverbindung mit verd. Mineralsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131). Bei der Oxydation von o-Nitro-zimtsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung oder von o-Nitro-zimtsäure-ester mit salpetriger Säure (FR., HE., *B.* **14**, 2803). Bei der Oxydation von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit alkal. $KMnO_4$-Lösung oder mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung (REISSERT, *B.* **30**, 1042). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure in Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht Nitro-oximinomethyl-benzoldiazoniumchlorid $O_2N\cdot C_6H_3(N_2Cl)\cdot CH:N\cdot OH$ (Syst. No. 2200), welches mit siedendem Alkohol 2-Nitro-benz-anti-aldoxim liefert; das Oxim wird durch Behandlung mit Chromsäuregemisch in o-Nitro-benzaldehyd übergeführt (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 829, 2334; vgl. GA., *B.* **15**, 3060). Neben viel m-Nitro-benzaldehyd, beim Eintragen von Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure (RUDOLPH, *B.* **13**, 310; FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **14**, 2801; vgl. FITTICA, *B.* **10**, 1631).

Darstellung. Man suspendiert 50 g o-Nitro-zimtsäure in $2^1/_2$ Liter Wasser, neutralisiert mit Soda und trägt in die filtrierte, eisgekühlte und mit 1 Liter Benzol vermischte Lösung allmählich 1225 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ ein; nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ wird lebhaft geschüttelt. Man löst den ausgeschiedenen Braunstein durch Zugießen einer warmen Lösung von 150 g Natriumsulfit und dann von Salzsäure, hebt die Benzolschicht ab und destilliert sie nach dem Filtrieren (EINHORN, *B.* **17**, 121). — Man erhitzt 2—3 Stdn. o-Nitro-toluol mit Braunstein und Schwefelsäure (von 30—40° Bé) im Autoklaven auf 140—165° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 179589; *C.* **1907** I, 383). Darst. des o-Nitro-benzaldehyds durch Oxydation von o-Nitro-benzylalkohol oder dessen Estern mit PbO_2 oder HNO_3 oder anderen Oxydationsmitteln: EUG. FISCHER, D. R. P. 48722; *Frdl.* **2**, 98; KALLE & Co., D. R. P. 104360, 106712; *C.* **1899** II, 950; **1900** I, 885. Man oxydiert [2-Nitro-benzyl]-anilin mit Dichromat in saurer Lösung in der Hitze (Höchster Farbw., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129) oder behandelt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung und spaltet die entstandene Benzalverbindung mit verd. Mineralsäure (Höchst. Farbw., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131); man kann in diesem Verfahren statt [2-Nitro-benzyl]-anilin [2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure verwenden (Höchster Farbw., D. R. P. 93539; *Frdl.* **4**, 132).

Reinigung von o-Nitro-benzaldehyd durch schweflige Säure: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 154499; *C.* **1904** II, 965.

Zur *Trennung* des o-Nitro-benzaldehyds von seinen Isomeren läßt man die Natriumdisulfitverbindungen aus etwa $10^0/_0$iger wäßr. Lösung krystallisieren; die Disulfitverbindung des o-Nitro-benzaldehyds bleibt gelöst (ERHART, D. R. P. 116124; *C.* **1901** I, 70).

Physikalische Eigenschaften. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Riecht in der Kälte nach Benzaldehyd, in der Hitze stechend (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **14**, 2804). F: 43,5° bis 44,5° (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 829), 46° (FR., HE.). o-Nitro-benzaldehyd existiert außer in der bei 43° schmelzenden stabilen in einer bei 40,4° schmelzenden labilen Form; die labile Form entsteht bei langsamem Abkühlen des über 60° erhitzten Schmelzflusses (BRUNI, CALLEGARI, *R. A. L.* [5] **13** I, 486; *G.* **34** II, 203). Krystallisationsgeschwindigkeit und Schmelzwärme der labilen Form: BR., CA. Die stabile Form zeigt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 72, die labile 79 (BR., CA.). o-Nitro-benzaldehyd siedet unter 23 mm bei 153° (CAMPS, *Ar.* **240**, 18). Ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (FR., HE.). Leicht löslich in organischen Mitteln, wenig löslich in Wasser (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 829). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,01534 g-Mol. pro Liter (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 20). Kryoskopisches Verhalten von o-Nitro-benzoesäure in o-Nitro-benzaldehyd: BR., CA., *R. A. L.* [5] **13** I, 571; *G.* **34** II, 250. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325. o-Nitro-benzaldehyd ist in verd. Natronlauge mit geringer Färbung etwas löslich und kann bei nicht zu langer Berührung mit dem Alkali aus der Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden (SELIGMANN, *B.* **36**, 818).

Chemisches Verhalten. o-Nitro-benzaldehyd erleidet bei Einw. von Sonnenlicht eine Umlagerung zu o-Nitroso-benzoesäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 229; *B.* **34**, 2041; *G.* **33** I, 362; LOBRY DE BRUYN, JUNGIUS, *R.* **22**, 298). Diese Umwandlung erfolgt schon nach einer halben Stunde, wenn man Lösungen des o-Nitro-benzaldehyds in Benzol dem Sonnenlicht aussetzt (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **10** I, 230; *B.* **34**, 2042; *G.* **33** I, 363). Auch bei langer Belichtung in Benzollösung bleibt die Reaktion bei der Bildung der o-Nitroso-benzoesäure stehen (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **11** I, 281; *G.* **33** I, 374). Die Umwandlung in o-Nitroso-benzoesäure vollzieht sich unter Einw. der blauvioletten Lichtstrahlen (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **11** II, 149; *B.* **35**, 3596). Einw. des Lichtes auf die alkoh. Lösung des o-Nitro-benzaldehyds s. S. 245. o-Nitro-benzaldehyd wird von verd. Kaliumpermanganatlösung zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert (RUDOLPH, *B.* **13**, 311). Versetzt man eine äther. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser, so scheint etwas o-Hydroxylamino-benzaldehyd zu entstehen (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3653). o-Nitro-benzaldehyd gibt mit Zinkstaub in wäßr. Salmiaklösung bei Gegenwart von Äther unterhalb 5° „Agnotobenzaldehyd“ $O_2N\cdot$

C_6H_4·CHO + HO·HN·C_6H_4·CHO (Syst. No. 1938) (BA., *B.* **39**, 4259; vgl. HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 373; BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3585 Anm.). Beim Behandeln von o-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub und NH_3 entsteht Anthranil (Syst. No. 4195) (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **15**, 2105). Auch bei der Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung entsteht Anthranil, welches wahrscheinlich durch Alkali weiter verändert wird; Mechanismus und Geschwindigkeit dieser Reduktion: GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 403. Mit Zinkstaub und Amylnitrit liefert o-Nitro-benzaldehyd o-Nitrosohydroxylamino-benzaldehyd (HO)(ON)N·C_6H_4·CHO (Syst. No. 2221) (BA., FODOR, *B.* **42**, 2573). Beim Erwärmen von o-Nitro-benzaldehyd mit einem Überschuß von Eisenvitriol und Ammoniak entsteht o-Amino-benzaldehyd (FR., *B.* **15**, 2572). Bei gelindem Erwärmen von o-Nitro-benzaldehyd mit Zinn und Eisessig erhält man Anthranil (FR., HE., *B.* **15**, 2105). Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht unter Verbrauch von zwei Molekülen Stannosalz Anthranil, das nicht weiter reduziert wird; Geschwindigkeit dieser Reduktion: GO., SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 16. Mit Zink und Salzsäure gibt o-Nitro-benzaldehyd ein gelbes amorphes Kondensationsprodukt des o-Amino-benzaldehyds und wenig o-Amino-benzylalkohol (FR., HE., *B.* **15**, 2109; vgl. dazu POSNER, *B.* **31**, 659). o-Nitro-benzaldehyd wird von konz. wäßr. Natronlauge glatt zerlegt in o-Nitro-benzoesäure und o-Nitro-benzylalkohol (FR., HE., *B.* **14**, 2804). Wendet man eine sehr konz. Natronlauge (40° Bé) an, so entsteht neben o-Nitro-benzoesäure o-Azobenzoesäure $HO_2C·C_6H_4·N:N·C_6H_4·CO_2H$ (JOH. MAIER, *B.* **34**, 4132). Verhalten des o-Nitro-benzaldehyds gegen feingepulvertes Ätzkali: RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902 I**, 1213. o-Nitro-benzaldehyd liefert mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist (FR., HE., *B.* **14**, 2804). Eine Lösung von o-Nitro-benzaldehyd in Schwefelsäure färbt sich schwarz bei der Einw. von Sonnenlicht (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **11 II**, 149; *B.* **35**, 3598). o-Nitro-benzaldehyd liefert mit PCl_5 in stark gekühltem Chloroform Bis-[α-chlor-2-nitro-benzyl]-äther (S. 248) und o-Nitro-benzalchlorid (Bd. V. S. 332) (KLIEGL, *B.* **40**, 4940). Reagiert analog mit PBr_5 in Chloroform (KL., HAAS, *B.* **42**, 2585). Mit PCl_5 in Benzol in der Kälte entsteht hauptsächlich o-Nitro-benzalchlorid (KL., *B.* **40**, 4939). Über die Einw. von $POCl_3$ in Chloroform im geschlossenen Rohr bei 100° s. KL., H., *B.* **42**, 2581 Anm. 9.

o-Nitro-benzaldehyd liefert mit Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure 3-Phenyl-anthranil (Syst. No. 4199), neben wenig o-Nitro-benzophenon und einer alkalilöslichen, aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung (KLIEGL, *B.* **41**, 1849). Mit Toluol entstehen in Gegenwart von Schwefelsäure [2-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton und 3-p-Tolyl-anthranil (KL., *B.* **41**, 1845). o-Nitro-benzaldehyd wird in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung durch Einw. des Sonnenlichtes in o-Nitroso-benzoesäure und o-Nitroso-benzoesäure-ester übergeführt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10 I**, 230; *B.* **34**, 2043; *G.* **33 I**, 364). Diese Umwandlung erfolgt durch Einw. der blauvioletten Lichtstrahlen (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **11 II**, 149; *B.* **35**, 3597). Bei langandauernder Belichtung in alkoh. Lösung geht die Reaktion weiter unter Bildung von o-Nitro-benzoesäure-äthylester, o-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214), o-Azoxybenzoesäure-diäthylester und anderen Produkten (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **11 I**, 281; *G.* **33 I**, 374). o-Nitro-benzaldehyd wird durch 1%ige methylalkoholische Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Benzaldehyd in das entsprechende Acetal übergeführt (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3057). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf eine Lösung von o-Nitro-benzaldehyd in wenig Benzol entsteht o-Nitro-benzoesäure-[o-nitro-benzyl]-ester (TISCHTSCHENKO, GUSHOW, Ж. **38**, 515; *C.* **1906 II**, 1554). Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Resorcindimethyläther: ZENONI, *G.* **22 II**, 301. o-Nitro-benzaldehyd reagiert mit Phenol in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Bildung von 5-Chlor-3-[4-oxy-phenyl]-anthranil (Syst. No. 4226) (GUYOT, HALLER, *Bl.* [3] **31**, 531; ZINCKE, SIEBERT, *B.* **39**, 1930; vgl. BAMBERGER, *B.* **42**, 1714, 1716 Anm.). Durch Schmelzen von o-Nitro-benzaldehyd mit Hydrochinon und Zusatz von wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man 2″-Nitro-2.5.2′.5′-tetraoxy-triphenylmethan (SIBONI, *G.* **21 II**, 343). o-Nitro-benzaldehyd verbindet sich mit Acetaldehyd beim Zusatz von 2%iger Natronlauge bis zur alkal. Reaktion zu der Verbindung $O_2N·C_6H_4·CH(OH)·CH_2·CHO + CH_3·CHO$ (Syst. No. 748) (BAEYER, DREWSEN, *B.* **16**, 2205; vgl. BAE., DR., *B.* **15**, 2861); wendet man überschüssiges Alkali an, so entsteht Indigblau (Syst. No. 3599) (BAE., DR., *B.* **15**, 2861; **16**, 2206; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 19768; *Frdl.* **1**, 140). Bei Belichtung von o-Nitro-benzaldehyd in Paraldehydlösung entsteht neben viel o-Nitroso-benzoesäure in kleiner Menge N-Acetyl-benzisoxazolon

$C_6H_4 \langle {N(CO·CH_3) \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 4278) (CIA., SI., *R. A. L.* [5] **10**, 232; *B.* **34**, 2045; *G.* **33 I**, 368; BAMBERGER, PYMANN, *B.* **42**, 2301, 2321). Mit Isobutyraldehyd gibt o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge neben Isobuttersäure und geringen Mengen o-Nitro-benzoesäure, β.β-Dimethyl-α-[2-nitro-phenyl]-trimethylenglykol (?) (Bd. VI, S. 949) (HERZIG, KRUH, *M.* **21**, 1107). o-Nitro-benzaldehyd verbindet sich mit Aceton in Gegenwart von verd. Alkalien oder alkalisch reagierenden Salzen zu [2-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (BAE., DR., *B.* **15**, 2857; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 146294; *C.* **1903** II, 1299)); in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht Indigblau (BAE., DR.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 19768; *Frdl.* **1**, 140). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die eisessigsaure Lösung von o-Nitro-benzaldehyd und symm. Diphenylaceton entsteht α-Chlor-γ-oxo-$\beta.\delta$-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-butan $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 10). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908** I, 637. o-Nitro-benzaldehyd gibt mit Formamid in Gegenwart von Chlorwasserstoff 2-Nitro-benzal-bis-formamid (J. D. RIEDEL, D. R. P. 174941; *C.* **1906** II, 1372). Kocht man die Lösung von o-Nitro-benzaldehyd in 50%igem Alkohol mit KCN, so entstehen o-Nitroso-benzoesäure und o-Azoxybenzoesäure (EKECRANTZ, AHLQVIST, *B.* **41**, 879; vgl. auch HOMOLKA, *B.* **17**, 1903; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **36**, 1375). Bei der Einw. einer wäßr. KCN-Lösung auf eine wäßr.-alkoh. Lösung des Aldehyds bei etwa 40° entsteht eine bei 161—162° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}O_6N_2$ (?) (S. 247) (POPOVICI, *B.* **41**, 1852; vgl. *B.* **40**, 2563). Versetzt man die äther. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd mit trocknem KCN und dann allmählich unter Kühlung mit Salzsäure, so erhält man o-Nitromandelsäure-nitril (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 208). Auch die Disulfitverbindung des o-Nitrobenzaldehyds gibt, mit wäßr. KCN-Lösung unter Kühlung behandelt, o-Nitro-mandelsäurenitril (HELLER, AMBERGER, *B.* **37**, 948). o-Nitro-benzaldehyd liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat o-Nitro-zimtsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 830). Die Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid führt zu 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen 2-Nitro-α-phenyl-allozimtsäure, 2-Nitro-benzaldiacetat und eine Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {C \cdot C_6H_5 \atop CH} \rangle$ (?) (Bd. V, S. 657) (OGLIALORO, ROSINI, *G.* **20**, 396; BAKUNIN, *G.* **25** I, 138; **27** II, 35; **31** II, 80; BA., PARLATI, *G.* **36** II, 264). Mit o-tolylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhält man 2-Nitro-α-o-tolyl-zimtsäure, mit p-tolylessigsaurem Natrium 2-Nitro-α-p-tolyl-zimtsäure und wenig 2′-Nitro-4-methyl-stilben (PSCHORR, *B.* **39**, 3110, 3112). o-Nitro-benzaldehyd liefert beim Erwärmen mit Malonsäure und Eisessig auf 60° 2-Nitro-benzalmalonsäure (Syst. No. 987) (STUART, *Soc.* **47**, 155). Reagiert mit Cyanessigsäure bei 160—170° unter Bildung von o-Nitro-α-cyan-zimtsäure (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 490). Kondensiert sich mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung zu 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 541). Bei Einw. von Cyanacetamid und NH_3 auf o-Nitro-benzaldehyd entsteht 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-amid (ISSOGLIO, *C.* **1904** I, 878). Mit Teraconsäurediäthylester kondensiert sich o-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Dimethyl-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (STOBBE, LEUNER, *B.* **39**, 295), analog $\gamma.\gamma$-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester zu Diphenyl-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (ST., KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4081). Bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Brenztraubensäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 10° erhält man 2-Nitro-cinnamoylameisensäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$ (BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2862); kondensiert man in Gegenwart von verd. Alkalien, so entsteht Indigblau (BAE., DR.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 19768; *Frdl.* **1**, 140). Bei der Reaktion zwischen o-Nitro-benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak in alkoh. Lösung entstehen eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_5N_4$ (S. 247) und 2.6-Dimethyl-4-[2-nitrophenyl]-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-3.5-diäthylester ([2-Nitro-phenyl]-dihydro-lutidindicarbonsäurediäthylester) $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $CH_3 \cdot C$——NH——$C \cdot CH_3$ (Syst. No. 3293) (LEPETIT, *B.* **20**, 1341). Beim Erwärmen von o-Nitro-benzaldehyd mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 100° entsteht 2″-Nitro-4.4′-bis-dimethylamino-triphenylmethan $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **17**, 1889). Bei Gegenwart von konz. Salzsäure kondensiert sich o-Nitro-benzaldehyd mit Dimethylanilin zu 5-Chlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-anthranil $C_6H_3Cl \langle {C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \atop N} \rangle O$ (Syst. No. 4345) (ZINCKE, PRENNTZELL, *B.* **38**, 4116; vgl. BAMBERGER, *B.* **42**, 1715). o-Nitro-benzaldehyd gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (CIUSA, *R. A. L.* [5] **16** II, 202; *G.* **37** II, 542; ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 221). Mit Phenylhydroxylamin reagiert o-Nitro-benzaldehyd unter Bildung von N-Phenyl-2-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (BAMBERGER, *B.* **39**, 4254 Anm. 1). Mit Rhodaninsäure (Syst. No. 4298) kondensiert sich o-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu [2-Nitro-benzal]-rhodaninsäure $SC \langle {S — C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \atop NH \cdot CO} \rangle$ (BONDZYŃSKI, *M.* **8**, 358). Analog verläuft die Reaktion mit N-Allyl- und N-Phenyl-rhodaninsäure (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 512, 513).

Biochemisches Verhalten. o-Nitro-benzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als o-Nitro-benzoesäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* **8**, 92). Wird, an Kaninchen verfüttert, nur zum geringen Teile in o-Nitro-benzoesäure übergeführt; der größte Teil erleidet eine weitergehende Zersetzung (COHN, *H.* **17**, 295).

Verwendung von o-Nitro-benzaldehyd zur Darst. blaugrüner Triphenylmethanfarbstoffe: The Clayton Aniline Co., D. R. P. 108317; *C.* **1900** I, 1081. Verwendung zur Darst. von Indigosalz T: *Schultz, Tab.* No. 875.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_6N_2$ (?). *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd in wäßr. Alkohol mit einer wäßr. Lösung von KCN bei etwa 40° (POPOVICI, *B.* **41**, 1852; vgl. *B.* **40**, 2563). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform; unlöslich in Äther, Petroläther und Chloroform. Färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_5N_4$ (?). *B.* Neben dem [2-Nitro-phenyl]-dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3293) aus o-Nitro-benzaldehyd, Acetessigester und NH_3 in alkoh. Lösung (LEPETIT, *B.* **20**, 1341). — Gelbe Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 189°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Löst sich in Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit HCl in CO_2, C_2H_5Cl, o-Nitro-benzaldehyd und NH_3. Wird durch HNO_2 in Gegenwart von Alkohol in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich bei 192° zersetzt und sich nicht mit Säuren verbindet. — $C_{19}H_{20}O_5N_4 + HCl$. Hellgelbes, schwer lösliches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 150°. Verliert bei 100° Salzsäure. — $2C_{19}H_{20}O_5N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag.

2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal, 2-Nitro-benzaldimethyläther $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Stehenlassen von o-Nitro-benzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). — Schwach grünlichgelbes Öl, das im Kohlendioxyd-Äther-Kältegemisch zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt (E. F., G.). Kp_{11}: 138—139°; Kp_{762}: 274—276° (korr.) (partielle Zersetzung) (E. F., G.). — Bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Äther + Wasser scheint o-Hydroxylamino-benzaldehyd-dimethylacetal zu entstehen (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3652). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung werden o-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal, ein Aldehyd $C_{14}H_{12}ON_2$ oder $C_{14}H_{14}ON_2$ (s. u.), Anthranilsäure und [3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure-lacton (Syst. No. 4553) gebildet (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 450; CARRÉ, *C. r.* **143**, 55; *Bl.* [3] **35**, 1276; *A. ch.* [8] **19**, 210).

Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ oder $C_{14}H_{14}ON_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Reduktion des 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetals mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 452). — Mit Ausnahme von Äther in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, löslich in verd. Salzsäure. Verharzt beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 227—228°. — $2C_{14}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ oder $2C_{14}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Sehr wenig lösliches rotes Krystallpulver.

2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal, 2-Nitro-benzaldiäthyläther $C_{11}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-2-nitro-benzyl]-äther beim Kochen mit Alkohol (KLIEGL, *B.* **40**, 4940). — Schwach grünlichgelbes Öl. Kp_{18}: 154—156° (K.). — Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und NH_4Cl-Lösung ein gelbes Öl, welches anscheinend 2-Hydroxylamino-benzaldehyd-diäthylacetal enthält (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3653). Gibt beim Kochen mit verd. Säuren o-Nitro-benzaldehyd (K.).

2-Nitro-benzaldehyd-di-dl-amyl-acetal, 2-Nitro-benzal-di-dl-amyl-äther $C_{17}H_{27}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5]_2$. Kp_{11}: 186—187° (FREUNDLER, *B.* **42**, 233 Anm. 1). Prüfung des Verhaltens bei Belichtung mit polarisiertem Licht: F.

Bis-[2-nitro-α-acetoxy-benzyl]-äther, 2.2'-Dinitro-α.α'-diacetoxy-dibenzyläther $C_{18}H_{16}O_9N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2O$. *B.* Durch Kochen von Bis-[α-chlor-2-nitro-benzyl]-äther mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (KLIEGL, HAAS, *B.* **42**, 2584). — Blättchen (aus wenig Eisessig). F: 171°. Mäßig löslich in heißem Benzol, Chloroform, weniger in Alkohol, sehr wenig in Äther oder Ligroin. — Aus der kalt bereiteten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt Eiswasser o-Nitro-benzaldehyd.

2-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 10 g o-Nitro-toluol, das in einem Gemisch von 90 g Essigsäureanhydrid, 30 g Eisessig und 15 g Schwefelsäure gelöst ist, mit 10 g Chromsäure bei 5—12° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 356; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). In geringer Menge bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (BAKUNIN, PARLATI, *G.* **36** II, 267). Neben 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure und anderen Produkten beim Erhitzen von o-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120° (BAK., P., *G.* **36** II, 265). — Weiße Prismen (aus Ligroin). F: 87—88° (TH., W.), 89—90° (BAK., P.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln (BAK.,

P.). — Wird durch längeres Kochen mit $Ba(OH)_2$ verseift (BAK., P.), ebenso beim Kochen mit Säuren (TH., W.).

Bis-[α-chlor-2-nitro-benzyl]-äther, α.α'-Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzyläther $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl]_2O$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und PCl_5 in Chloroform unter guter Kühlung, neben o-Nitro-benzalchlorid (KLIEGL, *B.* **40**, 4940). — Farblose Nadeln (aus Xylol) (K., HAAS, *B.* **42**, 2584). Zersetzt sich bei 180° (unscharf) (K.). Schwer löslich (K.). — Verhältnismäßig sehr beständig gegen feuchte Luft (K., H.). Beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf ca. 200° bildet sich unter lebhafter HCl-Entwicklung 2-Nitro-benzaldehyd zurück (K.), desgl. beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° (K., H.), sowie beim Kochen mit Eisessig (K.). Beim Kochen mit Alkohol erhält man 2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal (K.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Bis-[2-nitro-α-acetoxy-benzyl]-äther (S. 247) (K., H.).

Bis-[α-brom-2-nitro-benzyl]-äther, α.α'-Dibrom-2.2'-dinitro-dibenzyläther $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr]_2O$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und PBr_5 in Chloroform (KLIEGL, HAAS, *B.* **42**, 2585). — Farblose Nadeln. Zersetzt sich unter Braunfärbung nach längerem Sintern unscharf bei ca. 137—147°. Mäßig leicht löslich in siedendem Toluol, weniger in heißem Benzol, Aceton, Chloroform, kaum in Äther oder Ligroin. — Zieht an feuchter Luft begierig Wasser an unter Zerfall in HBr und o-Nitro-benzaldehyd. Verhält sich im übrigen analog dem Bis-[α-chlor-2-nitro-benzyl]-äther (s. o.).

N.N'-Bis-[2-nitro-α-äthoxy-benzyl]-harnstoff $C_{19}H_{22}O_7N_4$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 2 g Harnstoff und 2,8 g o-Nitro-benzaldehyd in 8 g Alkohol mit 64 Tropfen konz. Schwefelsäure (LÜDY, *M.* **10**, 305). — Prismatische Nadeln. F: 170°. Unlöslich in Wasser und Ligroin. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in o-Nitro-benzaldehyd, Harnstoff und Alkohol.

2-Nitro-benzaldehyd-methylimid, 2-Nitro-benzal-methylamin $C_8H_8O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von o-Nitro-benzaldehyd mit Methylamin (ANDREE, *B.* **35**, 424). — Öl. Kp_{23}: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_8O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\overset{}{—}N\cdot CH_3$ (HC und N über O verbunden) bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

N-Carbaminyl-2-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC—N\cdot CO\cdot NH_2$ (HC und N über O verbunden) bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

2-Nitro-benzal-bis-formamid $C_9H_9O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CHO)_2$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd, Formamid und Chlorwasserstoff (J. D. RIEDEL, D. R. P. 174941; *C.* **1906** II, 1372). — Prismen (aus Wasser). F: 177—178°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 15 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure unterhalb 35° Chinazolin (Syst. No. 3480).

2-Nitro-benzaldehyd-diureid, 2-Nitro-benzaldiharnstoff $C_9H_{11}O_4N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Harnstoff mit 2,8 g o-Nitro-benzaldehyd und 4 g Alkohol (LÜDY, *M.* **10**, 305). — F: 200°. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol.

2-Nitro-benz-anti-aldoxim $C_7H_6O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Nitro-toluol durch Isoamylnitrit in Gegenwart von wasserfreiem Natriumäthylat unter Kühlung; durch Säure wird das freie Oxim abgeschieden (Höchster Farbw., D. R. P. 107095; *C.* **1900** I, 886; LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274). Man übergießt o-Nitro-benzaldehyd mit (etwas mehr als 2 Mol.-Gew.) Natronlauge, fügt 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin hinzu, löst das etwa ausgefällte Natriumsalz durch Zusatz von Wasser und fällt mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 3060; **16**, 520). Beim Behandeln von 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure entsteht Nitro-oximinomethyl-benzoldiazoniumchlorid $O_2N\cdot C_6H_3(N_2Cl)\cdot CH:N\cdot OH$ (Syst. No. 2200), das beim Kochen mit absol. Alkohol 2-Nitro-benz-anti-aldoxim liefert (GA., MEYER, *B.* **14**, 826, 2334; vgl. GA., *B.* **15**, 3060). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln einer alkoh.-wäßr. Anthranillösung mit Hydroxylamin und Luft in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4028). Beim Kochen von 2-Nitro-benz-syn-aldoxim mit Benzol (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2101). — Feine Nadeln. Schmeckt süß, stechend (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 828). F: 96—97° (GA., M., *B.* **14**, 828), 99,5—100,5° (korr.) (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4028 Anm.), 102—103° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4268). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in heißem Petroläther und CS_2 (GA., M., *B.* **14**, 828). Löslich in Alkalien (GA., M., *B.* **14**, 828). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 536. — Wird durch Belichtung in Benzollösung in 2-Nitro-benz-syn-aldoxim umgelagert (C., S., *B.* **36**, 4268). Liefert bei der Einw. von Chromsäuregemisch o-Nitro-benzaldehyd

(GA., M., *B.* **14**, 829); ebenso bei der Einw. von $KMnO_4$ (GA., M., *B.* **14**, 2334). Beim Kochen mit Ferrisulfatlösung verläuft die Oxydation quantitativ nach der Gleichung: $2C_7H_6O_3N_2 + O_2 = 2O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_2O + N_2O$ (GA., M., *B.* **14**, 2336). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht 2-Hydroxylamino-benzaldoxim (B., D., *B.* **34**, 4027). Schwefelammonium reduziert zu 2-Amino-benzaldoxim (GA., M., *B.* **14**, 2339). 2-Nitro-benz-anti-aldoxim zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° in NH_3 und 2-Nitro-benzoesäure (GA., M., *B.* **14**, 828). Wird durch Kochen mit Wasser, das geringe Mengen schwach alkal. reagierender Substanzen (Soda, Borax, Kreide, KCN) enthält, in 2-Nitro-benzonitril bezw. 2-Nitro-benzamid übergeführt (REISSERT, *B.* **41**, 3815; KALLE & Co., D. R. P. 204477; *C.* **1909** I, 114). Auch beim Kochen von 2-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 2-Nitro-benzonitril (GA., M., *B.* **14**, 2338). Beim Erhitzen mit Methyljodid, Methylalkohol und Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 100° (GA., M., *B.* **14**, 2337), oder bei der Einw. von Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425) entsteht 2-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ (s. u.). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581.

2-Nitro-benz-syn-aldoxim $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Belichtung des 2-Nitro-benz-anti-aldoxims in Benzollösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4268). Das Hydrochlorid scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2101) oder in die Chloroformlösung (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 430) des anti-Aldoxims bei 40—50° aus; man zersetzt das Hydrochlorid mit Sodalösung (GO., VAN R.; F., D.). — Krystalle (aus der bei 30° hergestellten Lösung in Benzol bei schnellem Abkühlen). F: 154° (F., D.). — Geht beim Kochen mit Benzol in das anti-Aldoxim über (GO., VAN R.). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in Äther den 2-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther (s. u.) (GO., VAN R.). Mit Methyljodid und einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat in der Kälte entsteht N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (GO., VAN R.). Mit Diazomethan erfolgt keine Reaktion (F., D.).

O-Methyl-2-nitro-benz-anti-aldoxim, 2-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. 2-Nitro-benz-anti-aldoxim mit 1,2 Tln. KOH, 2,5 Tln. Methylalkohol und 8 Tln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2337). Aus 2-Nitro-benz-anti-aldoxim und Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 432). Beim Behandeln einer absol.-äther. Lösung des 2-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläthers mit trocknem Chlorwasserstoff (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2103). — Seideglänzende Nadeln. F: 58° (GA., M.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (GA., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwierig löslich in heißem Wasser (GA., M.). Unlöslich in Alkalien (GA., M.). — Wird von Eisenchlorid nicht oxydiert; mit $KMnO_4$ entsteht o-Nitro-benzoesäure (GA., *B.* **15**, 3058). Wird von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° in CH_3Cl, NH_3 und o-Nitro-benzoesäure zerlegt (GA.).

O-Methyl-2-nitro-benz-syn-aldoxim, 2-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Nitro-benz-syn-aldoxims, bei 24-stdg. Stehen im Dunkeln mit CH_3I und Äther (GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, *B.* **26**, 2103). — Öl. — Geht beim Behandeln der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff in 2-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther über.

N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\diagdown\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\diagup}N \cdot CH_3$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

N-Carbaminyl-2-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\diagdown\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\diagup}N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

2-Nitro-benzaldehyd-hydrazon, 2-Nitro-benzalhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Durch Zufügen einer konz. alkoh. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd zu überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2463). — Hellgelbe Prismen (aus wenig Alkohol). F: 76°. Sehr leicht löslich. — Geht durch Kochen mit verd. Alkohol in 2.2'-Dinitro-benzaldazin über. HgO färbt die Benzollösung intensiv rot unter Bildung von Bis-[2-nitro-benzal]-tetrazon $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (?), einer rotbraunen, klebrigen Masse, die beim Auflösen in Benzol unter Gasentwicklung in 2.2'-Dinitrobenzaldazin übergeht.

2-Nitro-benzaldehyd-isopropylidenhydrazon, Isopropyliden-[2-nitro-benzal]-hydrazin $C_{10}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von 2-Nitro-benzalhydrazin in Aceton (C., L., *B.* **33**, 2464). — Gelblichweiße Täfelchen (aus Alkohol). F: 70°.

2-Nitro-benzaldehyd-benzalhydrazon, 2-Nitro-benzaldazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-benzalhydrazin und Benzaldehyd in Alkohol

(CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2464). — Hellgelber krystallinischer Niederschlag. F: 105°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[2-nitro-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und Hydrazinsulfat in wäßr.-alkoh. Lösung (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 49). Aus 2-Nitro-benzalhydrazin durch Kochen mit verd. Alkohol oder Einw. von Säuren (C., LUBLIN, *B.* **33**, 2463). Beim Lösen von Bis-[2-nitro-benzal]-tetrazon (?) (S. 249) in Benzol (C., L., *B.* **33**, 2464). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204,5° (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 18 Anm.), 205° (KNÖPFER, *M.* **30**, 34). Schwer löslich in heißem Alkohol (C., J.). — Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig das Phenylhydrazon des o-Nitro-benzaldehyds (K., *M.* **30**, 34).

2-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [2-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer alkoh. Lösung von o-Nitro-benzaldehyd (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 25). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 256° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in heißer Natronlauge mit roter Farbe.

2-Nitro-benzaldehyd-guanylhydrazon, [2-Nitro-benzal]-aminoguanidin $C_8H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Aminoguanidinnitrat mit o-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart eines Tropfens Mineralsäure (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 302, 304). — Orangegelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. F: 185°. — $C_8H_9O_2N_5 + HNO_3$. Schwach gelbliche Nädelchen. F: 251° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

2-Nitro-benzaldimercurioxyd $C_7H_5O_3NHg_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>O$ und Salze der Typen $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(HgAc)\cdot Hg\cdot OH$ und $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(HgAc)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Nitro-toluol mit gefälltem Quecksilberoxyd und verd. Natronlauge (REISSERT, *B.* **40**, 4216; D. R. P. 182218; *C.* **1907** I, 1295). — Gelber, krystallinisch werdender Niederschlag (aus Essigsäure durch NaOH). Färbt sich oberhalb 220° unter Zers. dunkel. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Ziemlich löslich in Essigsäure, leicht in Disulfitlösung. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure in der Hitze in Gegenwart von verd. Schwefelsäure entstehen o-Nitro-benzaldehyd und in geringer Menge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 157—158° (2.2'-Dinitro-tolan ?) (R., *B.* **40**, 4220). Bei der Oxydation mit salpetriger Säure und Salzsäure in der Kälte entstehen o-Nitro-benzaldehyd und 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (R., *B.* **40**, 4221). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht o-Toluidin (R., *B.* **40**, 4220). Beim Einleiten von H_2S in die wäßr. Suspension werden Hg_2S und o-Nitrotoluol gebildet (R., *B.* **40**, 4219). Durch Zersetzung mit Chlor bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure entsteht o-Nitro-benzalchlorid; analog verläuft die Einw. von Brom und Jod (R., *B.* **40**, 4224). Beim Eintragen des Chlorids in 36,5—39%ige Salzsäure entsteht salzsaures Anthranil (R., *B.* **40**, 4222; KALLE & Co., D. R. P. 194364; *C.* **1908** I, 1346). Übergießt man die Base mit Aceton und setzt wenig Salzsäure zu, so geht sie mit gelber Farbe in Lösung, aus der Natronlauge eine tiefrote Masse ausfällt (R., *B.* **40**, 4218). — Salze. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(HgCl)\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des basischen schwefelsauren Salzes mit NaCl und Wasser am Rückfluß (R., *B.* **40**, 4219). Gelb. — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(HgCl)_2$. *B.* Durch Verreiben der Base mit verd. Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure zur essigsauren Lösung der Base (R., *B.* **40**, 4218). Hellgelbe, voluminöse, amorphe Masse. — $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(Hg\cdot OH)Hg]_2SO_4$. *B.* Durch Kochen der freien Base mit 3—4%iger Schwefelsäure oder einer Natriumdisulfatlösung oder beim Kochen des neutralen schwefelsauren Salzes mit Wasser (R., *B.* **40**, 4218). Schweres orangegelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>SO_4$. Aus der gesättigten Lösung der freien Base in siedender 10—20%iger Schwefelsäure (R., *B.* **40**, 4218). Hellgelbe Nädelchen oder Blättchen. Geht beim Kochen mit Wasser in das basische schwefelsaure Salz über. — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(HgNO_2)_2$. *B.* Man verreibt die freie Base mit Wasser, setzt Natriumnitrit zu und läßt verd. Schwefelsäure zutropfen (R., *B.* **40**, 4219). Hellgelb. Gibt mit 25%iger Salzsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure o-Nitro-benzaldehyd und 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (KALLE & Co., D. R. P. 199147; *C.* **1908** II, 299).

3-Nitro-benzaldehyd, m-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute durch elektrolytische Oxydation von m-Nitro-toluol in Eisessig + Schwefelsäure bei 90° (PIERRON, *Bl.* [3] **25**, 853). Durch Einw. von Chromylchlorid auf m-Nitro-toluol in CCl_4 und Zersetzung der entstandenen Verbindung mit Wasser (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1634). Man löst 1 Vol. Benzaldehyd in einer Mischung von 5 Vol. rauchender Salpetersäure und 10 Vol. konz. Schwefelsäure bei 15° (BERTAGNINI, *A.* **79**, 260; WIDMAN, *B.* **13**, 678). Durch Einw. von salpetriger Säure und Salzsäure auf 3-Nitro-4-aminophenylessigsäure entsteht Nitro-oximinomethyl-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2200),

welches beim Erwärmen mit Alkohol 3-Nitro-benz-anti-aldoxim liefert; dieses gibt bei der Destillation mit $K_2Cr_2O_7$ + Schwefelsäure m-Nitro-benzaldehyd (GABRIEL, *B.* **15**, 838; vgl. GA., *B.* **15**, 3060). — *Darst.* Man löst 110 g KNO_3 in konz. Schwefelsäure und trägt unter Abkühlen allmählich 100 g Benzaldehyd ein, so daß die Temperatur nicht über 5° steigt; durch scharfes Abpressen des Rohprodukts trennt man den entstandenen m-Nitro-benzaldehyd von geringen Mengen o-Nitro-benzaldehyd und krystallisiert aus Benzol und Ligroin um (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* **14**, 2802; EHRLICH, *B.* **15**, 2010). — Dünne Nadeln (aus Wasser). F: 58° (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* **9**, 1463). Kp_{23}: 164° (CAMPS, *Ar.* **240**, 18). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in siedendem (BER.). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,01075 g Moleküle pro Liter (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 15). Reichlich löslich in warmem Alkohol, ziemlich in Äther (BER.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 608. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 800,3 Cal. (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] **13**, 1047). m-Nitro-benzaldehyd ist in verd. Natronlauge löslich und kann durch baldiges Ansäuern aus der Lösung unverändert wieder abgeschieden werden (SELIGMANN, *B.* **36**, 818).

m-Nitro-benzaldehyd wird durch Natriumhypochloritlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 211959; *C.* **1909** II, 766) oder Chromsäure oder heißer Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* **79**, 266) zu m-Nitro-benzoesäure oxydiert. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser die Verbindung $(C_7H_5ON)_x$ (S. 253), welche bei der Oxydation m-Nitroso-benzaldehyd gibt (BAMBERGER, *B.* **28**, 250; vgl. ALWAY, WELSH, *Am. Soc.* **24**, 1055, 1059). Auch durch Einw. von Zinkstaub und Salmiak in Wasser + Äther (WHARTON, Dissertation [Zürich 1905], S. 23; BAM., *B.* **39**, 4259 Anm. 1) oder in Wasser + Alkohol (ALWAY, *B.* **36**, 2310; vgl. auch AL., WELSH, *Am. Soc.* **24**, 1058) auf m-Nitro-benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Produkte erhält man m-Nitroso-benzaldehyd. Bei der Reduktion von m-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig bilden sich m-Hydroxylamino-benzaldehyd und N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (AL., *B.* **36**, 2309). Bei Behandlung von m-Nitro-benzaldehyd mit $SnCl_2$ und Salzsäure erhält man eine Lösung von m-Amino-benzaldehyd (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2045). Geschwindigkeit der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure: GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 15. Bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitro-benzaldehyds in konz. Schwefelsäure entsteht N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 85198; *Frdl.* **4**, 62); bei langandauernder Reduktion entsteht eine braune Verbindung, welche in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und bei der Oxydation mit $FeCl_3$ m-Nitroso-benzaldehyd und m-Azoxybenzaldehyd liefert (AL., *Am.* **28**, 476). Bei der Reduktion des m-Nitro-benzaldehyds mit Ferrosulfat und Natronlauge entsteht m-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213) (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3470). Durch Reduktion der Disulfitverbindung des m-Nitro-benzaldehyds mit $FeSO_4$-Lösung und Kreide und Kochen des Reduktionsproduktes mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur Entfernung von SO_2 erhält man eine Lösung des m-Amino-benzaldehyds, welcher sich aus der Lösung nicht isolieren läßt (Höchster Farbw., D. R. P. 62950, 66241; *Frdl.* **3**, 61, 63; FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 1; vgl. GABRIEL, *B.* **16**, 1999). m-Nitro-benzaldehyd gibt bei Behandlung mit alkoh. oder wäßr. Kalilauge m-Nitro-benzylalkohol und m-Nitro-benzoesäure (GRIMAUX, *C. r.* **65**, 211; *Z.* **1867**, 562; BECKER, *B.* **15**, 2090). Bei der Einw. von starker Natronlauge (von 40° Bé) entstehen m-Nitro-benzoesäure und m-Azobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (JOH. MAIER, *B.* **34**, 4134). Verhalten von m-Nitro-benzaldehyd gegen feingepulvertes Ätzkali: RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1213. Läßt man m-Nitro-benzaldehyd mit wäßr.-alkoh. Kalilauge einige Stunden stehen und unterwirft dann die Lösung der elektrolytischen Reduktion, so entsteht 3'-Oxymethyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2139), neben geringen Mengen m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoesäure (LÖB, *B.* **31**, 2201; *Z. El. Ch.* **5**, 460). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf eine Lösung von m-Nitro-benzaldehyd in Benzol entsteht 3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-benzyl]-ester (TISCHTSCHENKO, SSUM, *Ж.* **38**, 513; *C.* **1906** II, 1554). Beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Lösung von m-Nitro-benzaldehyd entsteht der polymere 3-Nitro-thiobenzaldehyd $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHS)_x$ (S. 267) (BERTAGNINI, *A.* **79**, 269; vgl. auch WÖRNER, *B.* **29**, 156). Beim Stehenlassen von m-Nitro-benzaldehyd mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak entsteht 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid (S. 253) (BER., *A.* **79**, 272). Hydroxylamin liefert in wäßr.-alkoh. Lösung glatt m-Nitro-benz-anti-aldoxim (GABRIEL, *B.* **15**, 3060; MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2542). Beim Erhitzen von m-Nitro-benzaldehyd mit Stickstoffsulfid auf 110—115° bilden sich 2.4.6-Tris-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818) und eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_4S$ (S. 253) (DAVIS, *Soc.* **87**, 1833). m-Nitro-benzaldehyd liefert bei der Einw. von PCl_5 m-Nitro-benzalchlorid und Bis-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-äther (WIDMAN, *B.* **13**, 676; EHRLICH, *B.* **15**, 2010; KLIEGL, HAAS, *B.* **42**, 2585). Letztere Verbindung entsteht auch aus m-Nitro-benzaldehyd und $POCl_3$ in Chloroform im geschlossenen Rohr bei 100° (K., H.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von m-Nitro-benzaldehyd in $POCl_3$ bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht m-Nitro-benzalchlorid (K., H., *B.* **42**, 2583).

Beim Stehenlassen von m-Nitro-benzaldehyd mit Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-methan (TSCHACHER, *B.* **21**, 188). m-Nitro-benzaldehyd verharzt bei Belichtung in alkoh. Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10 I**, 233; *B.* **34**, 2046; *G.* **33 I**, 373). Beim Eintragen von wasserhaltiger Schwefelsäure in ein geschmolzenes Gemisch von m-Nitro-benzaldehyd und Phenol entsteht 3''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1043) (DE VARDA, ZENONI, *G.* **21 I**, 175); analog erhält man mit Hydrochinon 3''-Nitro-2.5.2'.5'-tetraoxy-triphenylmethan (BERTONI, ZE., *G.* **21 II**, 331). Beim Erhitzen mit Resorcin auf 150° entsteht 3''-Nitro-x.x.x'.x'-tetraoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1179) (DE V., Z., *G.* **21 I**, 180). Kondensation mit Resorcinmonomethyläther und mit Resorcindimethyläther bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure: ZE., *G.* **22 II**, 299, 302. Die Kondensation mit Oxyhydrochinon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Schwefelsäure führt zu 2.6.7-Trioxy-9-[3-nitro-phenyl]-fluoron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2560) (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2878). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908 I**, 637. m-Nitro-benzaldehyd gibt mit Hydrobenzamid in siedendem Äther 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid (S. 253); dieselbe Verbindung entsteht bei der Umsetzung mit Hydro-p-toluylamid, mit Hydrosalicylamid und mit Hydroanisamid (FÜRTH, *M.* **27**, 844). m-Nitro-benzaldehyd liefert mit Desoxybenzoin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377). Liefert mit Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin oder, in Benzollösung mit Chlorwasserstoff behandelt, [3-Nitro-benzal]-acetylaceton $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1374). Mit Benzoylaceton erhält man bei Gegenwart von Piperidin in alkoh. Lösung [3-Nitro-benzal]-bis-benzoylaceton $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3]_2$, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ und bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Benzollösung [3-Nitro-benzal]-benzoylaceton $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (R., *Soc.* **83**, 1376). m-Nitro-benzaldehyd gibt, mit Malonsäure und Eisessig auf 60° erwärmt, 3-Nitro-benzalmalonsäure (Syst. No. 987) (STUART, *Soc.* **47**, 157). Diese Kondensation kann auch durch alkoh. Ammoniak (2 Mol.-Gew.) bei 60—70° bewirkt werden (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2611). Durch Erwärmen von m-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäurediäthylester und etwas Piperidin gewinnt man 3-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 723; KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 506). Behandelt man m-Nitro-benzaldehyd und Cyanessigsäureäthylester mit alkoh. Natriumäthylatlösung, so entsteht der weiße 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 544; SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **73**, 88; BERTINI, *G.* **31 I**, 273), während Piperidin den gelben 3-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester erzeugt (BERTINI, *G.* **31 I**, 275). Bei der Einw. von m-Nitro-benzaldehyd auf Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von wäßr. Ammoniak entstehen 2.6-Dioxy-4-[3-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (Syst. No. 3364), [3-Nitro-benzyl]-cyanacetamid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ und eine Verbindung $C_{22}H_{17}O_7N_5$ (s. bei Umwandlungsprodukten des α-Cyan-zimtsäure-äthylesters, Syst. No. 987) (ISSOGLIO, *C.* **1904 I**, 877). Mit Teraconsäurediäthylester kondensiert sich m-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat zu α.α-Dimethyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (STOBBE, LEUNER, *B.* **39**, 296), mit γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat zu α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (ST., KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4081). Aus m-Nitro-benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak in alkoh. Lösung entsteht 2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester ([3-Nitro-phenyl]-dihydrolutidin-dicarbonsäurediäthylester, Syst. No. 3293) (LEPETIT, *B.* **20**, 1338; Höchster Farbw., D. R. P. 42295; *Frdl.* **1**, 195). m-Nitro-benzaldehyd verbindet sich mit p-Toluolsulfinsäure in Äther zu der Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510) (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 167). Mit Acetylbenzoyl und Anilin reagiert m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade unter Bildung des Dianils des γ.δ-Dioxo-δ-phenyl-α-[3-nitro-phenyl]-α-butylens $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4286). Kondensation von m-Nitro-benzaldehyd mit Sulfonsäuren tertiärer Anilinbasen: KALLE & Co., D. R. P. 73147; *Frdl.* **3**, 85. Beim Erhitzen von m-Nitro-benzaldehyd mit Phenylhydroxylamin auf 100° entsteht N-Phenyl-3-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14 II**, 41).

$$\text{HO}\cdots\text{C}[C_6H_4(NO_2)]\cdots\text{OH} \quad / \quad \text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{OH}$$

m-Nitro-benzaldehyd, einem Hunde eingegeben, erscheint im Harn als m-Nitro-hippursäure (SIEBER, SMIRNOW, *M.* **8**, 91), und zwar in überwiegender Menge als m-nitro-hippursaurer Harnstoff (Syst. No. 938) (COHN, *H.* **17**, 285). Geht, an Kaninchen verfüttert, in den Harn als m-Acetamino-benzoesäure über (COHN, *H.* **17**, 287; **18**, 133).

m-Nitro-benzaldehyd wird als Komponente für Triphenylmethanfarbstoffe benutzt, z. B. für die Herstellung von Patentblau (*Schultz, Tab.* No. 543, 545). Siehe ferner *Schultz, Tab.* No. 523.

Verbindung von m-Nitro-benzaldehyd mit Methylamin $C_7H_5O_3N + 6CH_5N$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf m-Nitro-benzaldehyd (GIBBS, *Am. Soc.* **28**,

1407). — Dunkelrote Krystalle. F: —9°. Geht bei vermindertem Drucke in hellrote, bei 47° schmelzende Krystalle der Zusammensetzung $C_7H_5O_3N + CH_5N$ über.

Verbindung von m-Nitro-benzaldehyd mit Phosphin $4C_7H_5O_3N + PH_3$. *B.* Beim Einleiten von PH_3 und HCl in eine äther. Lösung von m-Nitro-benzaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 333). — Pulver. Unlöslich in Alkohol.

Verbindung $(C_7H_5ON)_x$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* **28**, 250; vgl. ALWAY, WELSH, *Am. Soc.* **24**, 1055, 1059). — Sehr schwer löslich (B.). — Liefert bei der Oxydation m-Nitroso-benzaldehyd (B.).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_4S$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Stickstoffsulfid bei 110° bis 115°, neben Tris-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (DAVIS, *Soc.* **87**, 1833). — Krystalle (aus Benzol). F: 180°.

3-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal, 3-Nitro-benzaldimethyläther $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{19}: 162—164°; D^{15}: 1,209 (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung m-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal $(CH_3\cdot O)_2HC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2134) (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 453).

3-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal, 3-Nitro-benzaldiäthyläther $C_{11}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). — Schwach gelbes, etwas dickliches Öl. Kp_{21}: 178°. D^{15}: 1,131.

3-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (BAKUNIN, PARLATI, *G.* **36** II, 266). — F: 72°. Löslich in den meisten Solvenzien.

3-Nitro-benzaldehyd-schweflige Säure $C_7H_7O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von Alkalidisulfiten auf m-Nitro-benzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* **85**, 190). — $NH_4C_7H_6O_6NS + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $NaC_7H_6O_6NS$. Blätter. Leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

Bis-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-äther, α.α'-Dichlor-3.3'-dinitro-dibenzyläther $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot O\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und PCl_5 unter guter Kühlung, neben m-Nitro-benzalchlorid (KLIEGL, HAAS, *B.* **42**, 2585). Beim Erhitzen von m-Nitro-benzaldehyd mit $POCl_3$ in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 100° (K., H.). — Prismen (aus Benzol). F: 144°. Leicht löslich in siedendem Aceton, Chloroform, Benzol, etwas weniger in Essigester, schwer in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. — Beim Erhitzen im Vakuum auf 180—190° erfolgt Zerfall in m-Nitro-benzaldehyd und m-Nitro-benzalchlorid. Durch Kochen mit Eisessig oder Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht m-Nitro-benzaldehyd. Wird durch Erhitzen mit PCl_5 oder $POCl_3$ nicht verändert; beim Erhitzen mit $POCl_3$ in Gegenwart von H_3PO_4 bilden sich m-Nitro-benzaldehyd und m-Nitro-benzalchlorid. Beim Erhitzen mit Alkohol erhält man 3-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal.

3-Nitro-benzaldehyd-imid, 3-Nitro-benzalimid $C_7H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen einer Benzollösung der Verbindung $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N:C\cdot S\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{CS\cdot S}$ (Syst. No. 4577) mit alkoh. Salzsäure auf 50° (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 200). — $C_7H_6O_2N_2 + HCl$. Farblose Nädelchen. F: 249—250°. Wird durch Wasser in m-Nitro-benzaldehyd und NH_4Cl gespalten.

N-Alkyl-3-nitro-isobenzaldoxime $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{—}N\cdot Alk$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot Alk$ s. Syst. No. 4194.

N-Carbaminyl-3-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{—}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid $C_{21}H_{15}O_6N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von m-Nitro-benzaldehyd mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak (BERTAGNINI, *A.* **79**, 272). Aus m-Nitro-benzaldehyd und Hydrobenzamid oder Hydro-p-toluylamid in siedendem Äther (FÜRTH, *M.* **27**, 844). — Nadeln (aus Benzol). Scheidet sich aus Alkohol in feinen Flocken ab, die aus sehr dünnen Nadeln zusammengesetzt sind (B.). F: 160° (F.). Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kochendem Alkohol (B.), löslich in Benzol (F.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkohol in m-Nitro-benzaldehyd und Ammoniak; diese Zersetzung erfolgt augenblicklich, sobald dem Alkohol eine Spur Säure zugesetzt wird (B.).

3-Nitro-benzaldehyddiureid, 3-Nitro-benzaldiharnstoff $C_9H_{11}O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Harnstofflösung mit m-Nitrobenzaldehyd (SCHIFF, *A.* **151**, 194). — Nadeln. Enthält 1 Mol. H_2O. F: ca. 200° (Zers.).

3-Nitro-benz-anti-aldoxim $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (GABRIEL, *B.* **15**, 3060; MEISENHEIMER, PATZIG, *B.* **39**, 2542). Beim Erwärmen von m.ω-Dinitro-styrol mit konz. Schwefelsäure auf 100° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 234). Durch Behandlung von 3-Nitro-4-amino-phenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure entsteht Nitro-oximinomethylbenzoldiazoniumchlorid $O_2N\cdot C_6H_3(N_2Cl)\cdot CH:N\cdot OH$ (Syst. No. 2200), welches beim Erwärmen mit 40 Tln. Alkohol 3-Nitro-benz-anti-aldoxim liefert (GABRIEL, *B.* **15**, 838; vgl. GA., *B.* **15**, 3060). Aus 3-Nitro-benz-syn-aldoxim durch Erwärmen über 85° (GOLDSCHMIDT, *B.* **37**, 183). — Lanzettförmige Nadeln (aus Äther). F: 121° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4270), 121—122° (Go.), 123° (M., P.). — Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Alkalien, schwach in CS_2 (GA.). $D^{120,2}$: 1,0430 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 680). Innere Reibung: BECK. — 3-Nitro-benz-anti-aldoxim geht in Benzollösung im Licht zum größten Teil in das syn-Oxim über (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 723; *G.* **37** I, 465). Liefert mit Chromsäuregemisch m-Nitro-benzaldehyd (GA., *B.* **15**, 858). Bei der Einw. einer Natriumhypochloritlösung entstehen „m-Nitro-benzaldoximperoxyd" (Syst. No. 4194) (vgl. SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40) und Dinitrodibenzenylazoxim (3.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol, Syst. No. 4496) (PONZIO, BUSTI, *C.* **1906** II, 233; *G.* **36** II, 340). Dieselben Verbindungen entstehen bei der Einw. von Amylnitrit auf m-Nitro-benzaldoxim in äther. Lösung (MINUNNI, CIU., *R. A. L.* [5] **14** II, 523). Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure entsteht m-Nitrobenzoesäure, m-Nitro-benzhydroxamsäure (Syst. No. 938) und Dinitrodibenzenylazoxim (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2028). Liefert mit Diazomethan in Äther den 3-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther (s. u.) (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425). Dieser entsteht auch beim Erwärmen von 3-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol auf 100° im Druckrohr (GABRIEL, *B.* **15**, 3061). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ keine Färbung (BECK, HASE, *A.* **355**, 32, 43). — $NaC_7H_5O_3N_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (Go., RÖDER, *B.* **28**, 2015).

3-Nitro-benz-syn-aldoxim $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Nitro-benz-anti-aldoxim beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2170) oder beim Einleiten von HCl in die Chloroformlösung bei 40—50° (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 430); man zersetzt es mit Sodalösung (G.). — Tafeln (aus Äther). Wird oberhalb 85° in das anti-Oxim umgelagert und zeigt daher beim Erhitzen annähernd dessen Schmelzpunkt (G., *B.* **37**, 180; vgl. auch F., D., *Soc.* **95**, 430). Schwerer löslich in Äther und Benzol als das anti-Oxim (G.). Innere Reibung: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 680. Einfluß auf das Drehungsvermögen des Dipropylesters der d-Weinsäure (PATTERSON, MC MILLAN, *B.* **40**, 2572. — Lagert sich bei mehrmonatiger Belichtung in Benzollösung zum kleinen Teil in das anti-Oxim um (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 724; *G.* **37** I, 466). Bestimmung der Geschwindigkeit der Umlagerung in die Antiform durch Messung der Veränderungen des Drehungsvermögens von Lösungen des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims in d-Weinsäure-dipropylester: P., MC M., *B.* **40**, 2572. Liefert mit Diazomethan in Äther 3-Nitro-benz-anti-aldoximmethyläther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 430). Das Silbersalz des 3-Nitro-benz-syn-aldoxims liefert mit Methyljodid in Äther den 3-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther (s. u.) (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2172). 3-Nitro-benz-syn-aldoxim gibt mit Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol als Hauptprodukt N-Methyl-3-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) und in geringen Mengen den 3-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther (G., *B.* **23**, 2171). Alkylierungsgeschwindigkeit: G., *Z. El. Ch.* **14**, 581. — 3-Nitro-benz-syn-aldoxim gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung (BECK, HASE, *A.* **355**, 31). — $NaC_7H_5O_3N_2 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag (G., RÖDER, *B.* **28**, 2016).

O-Methyl-3-nitro-benz-anti-aldoxim, 3-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man digeriert ein Gemisch aus 1 g 3-Nitro-benz-anti-aldoxim, 0,8 g KOH, 1 g CH_3I und 4 g Methylalkohol 1 Stde. lang im geschlossenen Rohr bei 100° (GABRIEL, *B.* **15**, 3061). Aus 3-Nitro-benz-anti-aldoxim oder 3-Nitro-benz-syn-aldoxim und Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 432). — Flache Nadeln. F: 63—63,5° (G.). Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, etwas weniger leicht in Petroläther (G.). — Wird von konz. Salzsäure bei 130—140° nicht angegriffen, aber bei 160—170° in CH_3Cl, NH_4Cl und m-Nitro-benzoesäure zerlegt (G.).

O-Methyl-3-nitro-benz-syn-aldoxim, 3-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man läßt 3-Nitro-benz-syn-aldoxim-silber einige Stunden mit Äther und CH_3I stehen (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2172). — Nadeln (aus Äther). F: 72° (G., KJELLIN, *B.* **24**, 2809).

N-Alkyl-3-nitro-isobenzaldoxime $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\overset{}{—}N\cdot Alk$ (Ring über O) bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot Alk$ s. Syst. No. 4194.

O-[2.4-Dinitro-phenyl]-3-nitro-benz-anti-aldoxim, 3-Nitro-benz-anti-aldoxim-[2.4-dinitro-phenyläther] $C_{13}H_8O_7N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benz-anti-aldoxim, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* **27**, 1656). — Blättchen (aus Eisessig). F: 188°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol.

O-Acetyl-3-nitro-benz-syn-aldoxim, 3-Nitro-benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benz-syn-aldoxim und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 511, 525). — F: 75°.

N-Carbaminyl-3-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC—N\cdot CO\cdot NH_2$ (Ring über O) bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

„3-Nitro-benzaldoximperoxyd" $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC—N\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Ring über O) bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. Syst. No. 4194.

3-Nitro-benzaldehyd-hydrazon, 3-Nitro-benzalhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Durch Zufügen einer alkoh. m-Nitro-benzaldehyd-Lösung zu einem bedeutenden Überschuß von Hydrazinhydrat (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2462). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 107°; ziemlich leicht löslich (C., L.). — Wird auf Zusatz von Säuren zur alkoh. Lösung leicht in 3.3'-Dinitro-benzaldazin und Hydrazin gespalten (C., L.). HgO färbt die Benzollösung intensiv rot unter Bildung des leicht zersetzlichen Bis-[3-nitro-benzal]-tetrazons $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (?), das sich beim Lösen in Eisessig oder Benzol unter lebhafter Stickstoffentwicklung in 3.3'-Dinitro-benzaldazin umwandelt (C., L.). — $C_7H_7O_2N_3 + AgNO_3$. Weißes Krystallpulver, welches beim Erhitzen verpufft (STOLLÉ, *B.* **40**, 1507). Löst sich in Alkohol auf Zusatz von NH_3 oder HNO_3 (ST.). Gibt beim Einleiten von H_2S in die alkoh. Suspension 3.3'-Dinitro-benzaldazin (ST.).

3-Nitro-benzaldehyd-äthylidenhydrazon, Äthyliden-[3-nitro-benzal]-hydrazin $C_9H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von 3-Nitro-benzalhydrazin in Acetaldehyd (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2462). — Graue Prismen (aus Alkohol). F: 68°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-benzaldehyd-isopropylidenhydrazon, Isopropyliden-[3-nitro-benzal]-hydrazin $C_{10}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Lösen von 3-Nitro-benzalhydrazin in Aceton (CURTIUS, *B.* **33**, 2463). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 91°.

3-Nitro-benzaldehyd-benzalhydrazon, 3-Nitro-benzaldazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzalhydrazin mit Benzaldehyd (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2462). — Hellgelbe rechteckige Täfelchen (aus Chloroform). F: 125°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Bis-[3-nitro-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Versetzen einer verd. wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat mit m-Nitro-benzaldehyd (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 476). Bei der Behandlung der alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzalhydrazin mit Säuren (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2462). Beim Lösen von Bis-[3-nitro-benzal]-tetrazon (s. o. bei 3-Nitro-benzalhydrazin) in Benzol oder Eisessig (C., L.). — Gelbliche Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 194° (C., L.), 194—195,5° (M., C.-S.), 196—197° (KNÖPFER, *M.* **30**, 34). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, leichter in Eisessig (CU., L.). — Reagiert nicht mit Benzoylchlorid (M., C.-S.). Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig [3-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (K.).

3-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [3-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer alkoh. Lösung von m-Nitro-benzaldehyd (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 25). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 246° (TH., ST.), 236° (Zers.) (LAW, PERKIN, *Soc.* **93**, 1635). Schwer löslich in organischen Flüssigkeiten (L., P.).

3-Nitro-benzaldehyd-guanylhydrazon, [3-Nitro-benzal]-aminoguanidin $C_8H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Aminoguanidinnitrat mit m-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart eines Tropfens Mineralsäure (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 302, 305). — Hellgelbe Nadeln. F: 210° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_8H_9O_2N_5 + HNO_3$. Kleine Körner. F: 247°. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

4-Allyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid $C_{11}H_{12}O_2N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und m-Nitro-benzaldehyd (HEMPEL, *B.* **27**, 626). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Sehr schwer löslich.

Bis-[3-nitro-benzal]-thiocarbohydrazid $C_{15}H_{12}O_4N_6S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Thiocarbohydrazid und m-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1100). — Schwach gelbes Pulver (durch Auskochen mit Alkohol gereinigt). F: 227°. Kaum löslich.

2-Methyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid $C_9H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-semicarbazid und m-Nitro-benzaldehyd (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 667). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

2-Methyl-4-äthyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid $C_{11}H_{14}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazids und m-Nitro-benzaldehyd unter Zusatz von Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2324). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther.

2.4-Dimethyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid $C_{10}H_{12}O_2N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-thiosemicarbazid und m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (B., O., W., *B.* **37**, 2321). — Gelbe Nädelchen. F: 227—228°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien.

2-Methyl-4-allyl-1-[3-nitro-benzal]-thiosemicarbazid $C_{12}H_{14}O_2N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-4-allyl-thiosemicarbazid mit m-Nitro-benzaldehyd in warmer alkoh. Lösung (B., O., W., *B.* **37**, 2321). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, weniger in Äther.

4-Nitro-benzaldehyd, p-Nitro-benzaldehyd $C_7H_5O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chromylchlorid auf eine Lösung von p-Nitro-toluol in CS_2 (v. RICHTER, *B.* **19**, 1061) oder in CCl_4 (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1635) und Zersetzung der entstandenen Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CrO_2Cl)_2$ (S. 259) mit Wasser. Durch Eintragen von CrO_3 in ein Gemisch von p-Nitro-toluol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei 0—10° entsteht 4-Nitro-benzaldiacetat (S. 258), welches durch Kochen mit Säuren zu p-Nitro-benzaldehyd verseift wird (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 355; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Bei der Oxydation von p-Nitro-toluol mit Cerdioxyd in 60—70%iger Schwefelsäure bei 80—85° (Höchster Farbw., D. R. P. 174238; *C.* **1906** II, 1297). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf p-Nitro-toluol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht 4-Nitro-benz-anti-aldoxim, welches bei der Spaltung mit verd. Säuren p-Nitro-benzaldehyd liefert (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 32; Höchster Farbw., D. R. P. 107095; *C.* **1900** I, 886; LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274). p-Nitro-benzaldehyd bildet sich aus p-Nitro-benzylchlorid durch Erhitzen mit CuO, PbO_2 und anderen Metalloxyden (SCHMIDT, D. R. P. 15881; *Frdl.* **1**, 60). Bei mehrstündigem Kochen von 10 Tln. p-Nitro-benzylchlorid mit 14 Tln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Tln. Wasser und 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,3) (O. FISCHER, GREIFF, *B.* **13**, 670). In theoretischer Ausbeute durch 3-tägiges Stehenlassen einer Mischung von p-Nitro-benzylalkohol mit N_2O_4 in Chloroform (COHEN, HARRISON, *Soc.* **71**, 1057). Durch Einw. von Kaliumpermanganat auf die vermischten Lösungen von p-Nitro-benzylalkohol und sulfanilsaurem Natrium und Zersetzung des Kondensationsproduktes durch Kochen mit Säuren (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Aus p-Nitro-zimtsäure, ihrem Äthylester oder am besten ihrem Methylester durch Behandlung mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure (BAYER, D. R. P. 15743; *Frdl.* 1, 60; BASLER, *B.* **16**, 2714). Beim Kochen von 4.α-Dinitro-zimtsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 2577) oder beim Kochen des Äthylesters dieser Säure mit viel Wasser (FR., MÄHLY, *A.* **229**, 212). Bei der Oxydation von 4-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit Chromsäuregemisch (REISSERT. *B.* **30**, 1049). Man oxydiert [4-Nitro-benzyl]-anilin mit Kaliumdichromat in saurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129) oder behandelt mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung und spaltet die entstandene Benzalverbindung mit verd. Mineralsäure (H. F., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131); man kann in diesem Verfahren statt [4-Nitro-benzyl]-anilin auch [4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure verwenden (H. F., D. R. P. 93539; *Frdl.* **4**, 133). — *Darst.* Durch 12-stdg. Kochen von p-Nitro-benzylchlorid mit einer gesättigten Lösung von Bleinitrat oder Kupfernitrat (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 61; vgl. O. FISCHER, GREIFF, *B.* **13**, 670). Aus p-Nitro-benzylalkohol durch Oxydation mit Salpetersäure (FR., *Frdl.* 1, 61).

Lange dünne Prismen (aus heißem Wasser). F: 106° (O. FISCHER, *B.* **14**, 2525). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (O. FI.). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig (O. FI.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin (O. FI.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 608. Löslichkeit in verd. Natronlauge wie bei o-Nitro-benzaldehyd (SELIGMANN, *B.* **36**, 818). Salzbildung mit NaOH in 80%igem Alkohol: EULER, AF UGGLAS, *C.* **1909** II, 1187; *Ph. Ch.* **68**, 502.

p-Nitro-benzaldehyd bleibt bei Belichtung in alkoh. Lösung größtenteils unverändert (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 233; *B.* **34**, 2046; *G.* **33** I, 373).

Ist ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel: nicht zu konz. Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitro-benzoesäure (O. Fi., *B.* 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln leicht verändert (O. Fi., *B.* 14, 2525). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser eine grüngelbe Lösung, aus welcher sich beim Durchleiten von Luft p-Azoxybenzaldehyd abscheidet und die mit $FeCl_3$ oxydiert p-Nitroso-benzaldehyd liefert (Kirpal, *B.* 30, 1598; vgl. auch Alway, Welsh, *Am. Soc.* 24, 1056). Bei der Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd mit Zinkstaub in Gegenwart von NH_4Cl, Wasser und Alkohol bei 70° entstehen p-Hydroxylamino-benzaldehyd und dessen Kondensationsprodukte; bei der Oxydation dieser Reaktionsprodukte mit $FeCl_3$-Lösung erhält man p-Nitroso-benzaldehyd (Al., We., *Am. Soc.* 24, 1056; vgl. auch Kalle & Co., D. R. P. 89978; *Frdl.* 4, 48; Al., *B.* 36, 2304). Bei der Einw. von Zinkstaub auf p-Nitro-benzaldehyd in Eisessig wurden erhalten: N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194), N.N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-p-azoxyisobenzaldoxim (Syst. No. 4394) und ein gelbes Kondensationsprodukt (Al., *B.* 36, 793, 2303). Läßt man Zinkstaub auf ein Gemisch von p-Nitro-benzaldehyd, Alkohol und Eisessig unter Kühlung einwirken, so erhält man p-Hydroxylamino-benzaldehyd (Al., *B.* 36, 2305). Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht zuerst N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (Gattermann, *B.* 29, 3038), welches bei lang andauernder Reduktion in N.N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-p-azoxyisobenzaldoxim übergeht (Al., *Am.* 28, 37; *B.* 36, 793, 2307). Beim Erhitzen von p-Nitro-benzaldehyd mit einer Natriumdisulfit-lösung entsteht p-Amino-benzaldehyd (Cohn, Springer, *M.* 24, 88). Bei der Reduktion von p-Nitro-benzaldehyd in Alkohol mit $SnCl_2$ in Gegenwart von HCl entstehen p-Azoxy-benzaldehyd, Polymerisations- bezw. Kondensationsprodukte des p-Amino-benzaldehyds und andere Produkte (Flürscheim, Simon, *Soc.* 93, 1482). Bei der Reduktion mit Ferrosulfat + Natronlauge entsteht p-Azoxybenzaldehyd (Human, Weil, *B.* 36, 3474). — p-Nitro-benzaldehyd liefert mit verd. Natronlauge p-Nitro-benzylalkohol und p-Nitro-benzoesäure (Basler, *B.* 16, 2715). Wendet man sehr konz. Natronlauge (40° Bé) an, so erhält man neben p-Nitro-benzoesäure p-Azobenzoesäure (Joh. Maier, *B.* 34, 4134). Verhalten des p-Nitro-benzaldehyds gegen feingepulvertes Ätzkali: Raikow, Raschtanow, *C.* 1902 I, 1213. Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf eine Lösung von p-Nitro-benzaldehyd in Benzol entsteht p-Nitro-benzoesäure-[p-nitro-benzyl]-ester (Tischtschenko, Gushow, Ж. 38, 516; *C.* 1906 II, 1554). Gibt mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung, die sich leicht in Wasser löst (O. Fischer, *B.* 14, 2525). Liefert mit konz. wäßr. Ammoniak 4.4'.4''-Trinitro-hydrobenzamid (S. 259) (Fürth, *M.* 27, 844). Gibt mit Stickstoff-sulfid bei 120° Tris-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818) (Davis, *Soc.* 87, 1833). Liefert bei der Einw. von PCl_5 (bezw. PBr_5) p-Nitro-benzalchlorid und Bis-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-äther (bezw. die entsprechenden Bromverbindungen) (Zimmermann, Müller, *B.* 18, 997; Kliegl, Haas, *B.* 42, 2587). Letztere Verbindung entsteht auch aus p-Nitro-benzaldehyd und $POCl_3$ in Chloroform im geschlossenen Rohr bei 100° (K., H.).

p-Nitro-benzaldehyd kondensiert sich mit Benzol (oder dessen Homologen) unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure zu Diphenyl-[4-nitro-phenyl]-methan (bezw. dessen Homologen) (Baeyer, Löhr, *B.* 23, 1622; Stolz, D. R. P. 40340; *Frdl.* 1, 58). Wird durch 1%ige methylalkoholische Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Benzaldehyd in das entsprechende Acetal übergeführt (E. Fischer, Giebe, *B.* 30, 3057). Beim Eintragen von wasserhaltiger Schwefelsäure in ein geschmolzenes Gemisch von p-Nitro-benzaldehyd und Hydrochinon bildet sich 4''-Nitro-2.5.2'.5'-tetraoxy-tritan (Bd. VI, S. 1179) (Bertoni, Zenoni, *G.* 21 II, 335); mit Resorcin erhält man bei Gegenwart von wasserhaltiger Schwefelsäure 4''-Nitro-x.x.x'.x'-tetraoxy-tritan (Bd. VI, S. 1179) (Siboni, *G.* 21 II, 341). Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd mit Resorcindimethyläther mittels Schwefelsäure: Ze., *G.* 22 II, 301. Zur Kondensation mit Phenolen (bei Anwesenheit von Salzsäure) vgl. auch Danckworth, *B.* 42, 4168. p-Nitro-benzaldehyd verbindet sich mit Aceton in Gegenwart von verd. Natronlauge zu α-Oxy-γ-oxo-α-[4-nitro-phenyl]-butan $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bayer, Becker, *B.* 16, 1968). Kondensiert sich mit symm. Diphenylaceton beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung zu α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-butan $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Schimetschek, *M.* 27, 3). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: Wallach, *C.* 1908 I, 637. Beim Kochen von p-Nitro-benzaldehyd mit konz. wäßr. Cyankaliumlösung entsteht p-Nitro-benzoesäure und ein rotes Harz (Homolka, *B.* 17, 1903). Durch Erwärmen von p-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 60° (Stuart, *Soc.* 43, 408) oder durch Erwärmen von p-Nitro-benzaldehyd mit malonsaurem Ammonium unter Zusatz von etwas Alkohol auf 60—70° (Knoevenagel, *B.* 31, 2613) erhält man 4-Nitro-benzalmalonsäure (Syst. No. 987). Mit Malonsäurediäthylester kondensiert sich p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 50° zu p-Nitro-benzalmalonsäure-diäthylester (Kn., *B.* 31, 2593). Durch Erhitzen von p-Nitro-benzaldehyd mit Cyanessigsäure auf 160—170° entsteht p-Nitro-α-cyan-zimtsäure (Fiquet, *A. ch.* [6] 29, 488). Bei der Einw. von Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von

wäßr. Ammoniak entstehen 2.6-Dioxy-4-[4-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (Syst. No. 3364), [4-Nitro-benzyl]-cyanacetamid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ und eine Verbindung $C_{22}H_{17}O_7N_5$ (s. bei p-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester, Syst. No. 987) (Issoglio, *C.* **1904** I, 878). Mit Teraconsäurediäthylester und Natriumäthylat entsteht α.α-Dimethyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Stobbe, Leuner, *B.* **39**, 297). Mit γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Natriumäthylat entsteht α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (St., Küllenberg, *B.* **38**, 4081). Aus p-Nitro-benzaldehyd, Acetessigester und alkoh. Ammoniak entsteht 2.6-Dimethyl-4-[4-nitro-phenyl]-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, neben anderen Produkten (Lepetit, *B.* **20**, 1340). Mit p-Toluolsulfinsäure liefert p-Nitro-benzaldehyd in Äther die Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (s. bei p-Toluolsulfinsäure, Syst. No. 1510) (Kohler, Reimer, *Am.* **31**, 168). Bei Gegenwart leicht flüchtiger Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) reagieren unter der kondensierenden Wirkung von Chlorzink 3 Mol.-Gew. p-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Anilin unter Bildung der Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$, die erst bei langem Kochen mit starken Säuren in 4''-Nitro-4.4'-diamino-triphenylmethan übergeht (O. Fischer, Greiff, *B.* **13**, 670; O. F., D. R. P. 16766; *Frdl.* 1, 54); bei Anwendung der Anilinsalze von schwer bezw. nicht flüchtigen Säuren (z. B. der Schwefelsäure) entsteht dagegen in Gegenwart von Chlorzink aus 1 Mol.-Gew. p-Nitro-benzaldehyd + 2 Mol.-Gew. Anilin 4''-Nitro-4.4'-diamino-triphenylmethan direkt (O. Fi., *B.* **15**, 677; D. R. P. 16766; *Frdl.* **1**, 54). Mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen erfolgt bei Gegenwart von Chlorzink Kondensation zu Alkyl- bezw. Aryl-Derivaten des 4''-Nitro-4.4'-diamino-triphenylmethans (O. Fi., *B.* **14**, 2526; D. R. P. 16707; *Frdl.* 1, 55; Kaeswurm, *B.* **19**, 746). Mit Phenylbrenztraubensäure und Anilin reagiert p-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen in Alkohol unter Bildung von 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-pyrrolidin (Syst. No. 3225) (Borsche, *B.* **42**, 4078). Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd mit alkylierten m-Amino-phenolen zu Leukobasen von Triphenylmethanfarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 62574; *Frdl.* **3**, 100. Kondensation mit Sulfonsäuren tertiärer Anilinbasen: Kalle & Co., D. R. P. 73147; *Frdl.* **3**, 86. p-Nitro-benzaldehyd liefert mit Diazoessigsäureäthylester 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester (Schlotterbeck, *B.* **42**, 2572). Beim Erhitzen von p-Nitro-benzaldehyd mit 2.5-Dimethyl-pyrazin und etwas $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr entsteht 2-Methyl-5-[4-nitro-styryl]-pyrazin (Franke, *B.* **38**, 3728).

p-Nitro-benzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-nitro-hippursaurer Harnstoff (Syst. No. 938) über (Sieber, Smirnow, *M.* **8**, 89). Erscheint, an Kaninchen verfüttert, im Harn als $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H + O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (s. bei p-Acetamino-benzoesäure, Syst. No. 1905) (Cohn, *H.* **17**, 295).

p-Nitro-benzaldehyd dient als Komponente zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, so zur Herstellung von Parafuchsin (vgl. *Schultz, Tab.* No. 511).

4-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal, 4-Nitro-benzaldimethyläther $C_9H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 24-stdg. Stehenlassen von p-Nitro-benzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. Fischer, Giebe, *B.* **30**, 3057). — F: 23—25°; Kp_{774}: 294—296° (korr.) (E. F., G.). Riecht blumenartig (E. F., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung 83% p-Azobenzbenzaldehyd-bis-dimethylacetal $(CH_3\cdot O)_2HC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2134) (Freundler, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 453).

4-Nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von 10 g CrO_3 in eine Lösung von 5 g p-Nitro-toluol in 40 g Essigsäureanhydrid, 15 g Schwefelsäure und 40 g Eisessig bei 0° bis +10° (Thiele, Winter, *A.* **311**, 355; D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Beim Erhitzen von p-Nitro-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (Bakunin, Parlati, *G.* **36** II, 266). Beim Kochen von p-Nitro-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Kohler, *Am.* **31**, 169). Durch Einw. von kaltem Essigsäureanhydrid auf das Additionsprodukt aus p-Toluolsulfinsäure und p-Nitro-benzaldehyd (Syst. No. 1510) (K., Reimer, *Am.* **31**, 168). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 125° (Th., W.), 126,5° (K., R.), 127° (B., P.). Löslich in den meisten Solvenzien (B., P.).

Bis-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-äther, α.α'-Dichlor-4.4'-dinitro-dibenzyläther $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot O\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd durch PCl_5 unter guter Kühlung (neben p-Nitro-benzalchlorid) oder durch $POCl_3$ in Chloroform im geschlossenen Rohr bei 100° (Kliegl, Haas, *B.* **42**, 2581, 2587). — Farblose Krystalle von rhomboedrischem Habitus (aus Aceton). Schmilzt nach längerem Sintern unscharf um 170°. Reichlich löslich in Toluol, mäßig in heißem Aceton, Chloroform, Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin. — Beim Erhitzen auf 200° entstehen p-Nitro-benzaldehyd und p-Nitro-benzalchlorid.

Bis-[α-brom-4-nitro-benzyl]-äther, α.α'-Dibrom-4.4'-dinitro-dibenzyläther $C_{14}H_{10}O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot O\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und PBr_5 im Wasserbade (Kliegl, Haas, *B.* **42**, 2588). — Krystalle (aus Xylol). Beim Umkry-

stallisieren aus Xylol erfolgt schwache Zersetzung. Schmilzt nach längerem Sintern unscharf um 175°. Kaum löslich in Äther und Ligroin, mäßig in heißem Aceton, Chloroform, Benzol, mehr in Toluol, reichlich in Xylol. Hält sich an feuchter Luft nicht.

Verbindung $C_7H_5O_6NCl_2Cr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CrO_2Cl)_2$. Zur Zusammensetzung vgl. ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 275. — *B.* Bei der Einw. von Chromylchlorid auf p-Nitro-toluol in CS_2 (v. RICHTER, *B.* **19**, 1061) oder in CCl_4 (LAW, PERKIN, *Soc.* **93**, 1635). — Dunkelbraunes Pulver. — Bei der Einw. von Wasser entsteht p-Nitro-benzaldehyd (v. R.; L., P.).

N-Alkyl-4-nitro-isobenzaldoxime $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\frown}N \cdot Alk$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot Alk$ s. Syst. No. 4194.

N-Carbaminyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\frown}N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

4.4'.4''-Trinitro-hydrobenzamid $C_{21}H_{15}O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Schütteln von p-Nitro-benzaldehyd mit konz. wäßr. Ammoniak (FÜRTH, *M.* **27**, 844). — Gelbe Flocken. Färbt sich bei 160—170° dunkel. Schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, nahezu unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Chloroform.

4-Nitro-benz-anti-aldoxim $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Isoamylnitrit auf p-Nitro-toluol bei Gegenwart von Natriumäthylat (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 32; D. R. P. 107095; *C.* **1900** I, 886; LAPWORTH, *Soc.* **79**, 1274). Durch Übergießen von p-Nitro-benzaldehyd mit einer konz. wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und Zugabe von 10%iger Natronlauge (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2000; EKECRANTZ, *Öf. Sv.* **1899**, 989). Durch Erwärmen von p.ω-Dinitrostyrol oder von p.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit konz. Schwefelsäure auf 110°; man gießt die Lösung in Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 205, 213, 225). Neben 4-Nitro-benz-syn-aldoxim beim Erwärmen von feingepulvertem Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2]_2N_2O_2$ (s. bei β-[p-Nitro-benzyl]-hydroxylamin, Syst. No. 1934) mit verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Alkohol (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 348). Aus 4-Nitro-benz-syn-aldoxim beim Schmelzen (B., Kö.). — Dunkelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Krystallographisches: BÄCKSTRÖM, *Öf. Sv.* **1899**, 990 Anm. 1. F: 128,5—129° (GA., H.; E.), 133° (ANGELI, ANGELICO). Schwer löslich in Wasser (E.), in Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther (GA., H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 536. — Wird durch 3-tägige Belichtung in Benzollösung in 4-Nitro-benz-syn-aldoxim umgelagert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4269). Wird von Schwefelammonium zu 4-Amino-benzaldoxim reduziert (GA., H.). Liefert mit Diazomethan in Äther den 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther (S. 260) (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425); diesen erhält man auch aus 4-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2548). Alkylierungsgeschwindigkeit: GO., *Z. El. Ch.* 14, 581. Bei der Behandlung von 4-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Äther entsteht 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-benzyläther $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (B., Kö.).

4-Nitro-benz-syn-aldoxim $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch 3-tägige Belichtung von 4-Nitro-benz-anti-aldoxim in Benzollösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4269). Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in die absol.-äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2550; EKECRANTZ, *Öf. Sv.* **1899**, 990) oder in die Chloroformlösung des 4-Nitro-benz-anti-aldoxims bei 40—50° (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 430); man zersetzt das Hydrochlorid mit Sodalösung (G., KJ.; E.; F., D.). 4-Nitro-benz-syn-aldoxim entsteht neben dem anti-Oxim durch Erwärmen von Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl mit verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Alkohol (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 348). — Tafeln (aus absol. Amylalkohol). Schmilzt, durch rasches Fällen der Acetonlösung mit Wasser erhalten, bei 182—184° (F., D.). Geht beim Schmelzen fast vollständig in das anti-Oxim über (B., Kö.). In Äther und in heißem Wasser schwerer löslich als das anti-Oxim (B., Kö.). Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol (B., Kö.). — Beim Kochen des Acetylderivats mit Soda entsteht p-Nitro-benzonitril (B., Kö.). 4-Nitro-benz-syn-aldoxim reagiert nicht mit Diazomethan (F., D.). Das Silbersalz des 4-Nitro-benz-syn-aldoxims gibt mit Methyljodid in Äther den 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther (S. 260) (GO., KJ., *B.* **24**, 2553). 4-Nitro-benz-syn-aldoxim liefert mit Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol als Hauptprodukt N-Methyl-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) und in geringer Menge den 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther (GO., KJ.). Alkylierungsgeschwindigkeit: GO., *Z. El. Ch.* **14**, 581. Beim Behandeln mit Benzylchlorid (+ Natriumäthylat) entstehen N-Benzyl-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) und N-[4-Nitro-benzyl]-isobenzaldoxim, aus denen sich weiter N-[4-Nitro-benzyl]-4-nitro-isobenzaldoxim bildet (B., Kö., *A.* **263**, 354). — $C_7H_6O_3N_2 + HCl$. Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 116° (G., KJ.); EKECRANTZ fand Werte zwischen 113° und 117°.

Gibt beim Schmelzen, desgleichen bei mehrtägigem Liegen an der Luft, HCl ab und hinterläßt das anti-Oxim (E.).

O-Methyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim, 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-anti-aldoxim mit CH_3I, Natriummethylat und Methylalkohol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2548). Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf 4-Nitro-benz-anti-aldoxim (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 432) oder 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-hydrochlorid (EKECRANTZ, *Öf. Sv.* **1899**, 998). Aus 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther beim Erwärmen mit einer Lösung von Jod in CS_2 im Wasserbade (G., K., *B.* **24**, 2555). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin oder aus heißem Wasser). F: 101° (G., K.), 101—102° (E.), 105° (F., D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (G., K.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol, sehr leicht in Äther (G., K.).

O-Methyl-4-nitro-benz-syn-aldoxim, 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-methyläther $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von CH_3I auf frisch gefälltes 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-Silber in Äther (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2553). — Lanzettförmige Nadeln (aus Ligroin). F: 67—68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen mit etwas Jod und CS_2 in 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-methyläther über.

N-Methyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

O-Äthyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim, 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-äthyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Äthyljodid und Natriumäthylat im Wasserbade (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2549). Beim Erwärmen von 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-äthyläther mit etwas Jod in CS_2 im Wasserbade (G., K., *B.* **24**, 2555). — Tafeln. F: 107—108°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht p-Nitro-benzamid.

O-Äthyl-4-nitro-benz-syn-aldoxim, 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-äthyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-Silber und C_2H_5I (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* **24**, 2554). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 70—71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit etwas Jod in CS_2 den 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-äthyläther.

N-Äthyl-4-nitro-isobenz-aldoxim $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N\cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4194.

N-Propyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

O-Benzyl-4-nitro-benz-anti-aldoxim, 4-Nitro-benz-anti-aldoxim-benzyläther $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-anti-aldoxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in kalter alkoh. Lösung oder aus p-Nitro-benzaldehyd und α-Benzylhydroxylamin (Bd. VI, S. 440) (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117,5—118,5°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure nicht verändert.

O-Acetyl-4-nitro-benz-syn-aldoxim, 4-Nitro-benz-syn-aldoxim-acetat $C_9H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benz-syn-aldoxim und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 511, 523). — Krystalle (aus Benzol durch Petroläther). F: 75—76° (H.). — Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung p-Nitro-benzonitril (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 352).

N-Carbaminyl-4-nitro-isobenzaldoxim $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

4-Nitro-benzaldehyd-hydrazon, 4-Nitro-benzalhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Durch Zufügen einer alkoh. p-Nitro-benzaldehyd-Lösung zu überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2464). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 134°. — Beim Zufügen von Säuren zur alkoh. Lösung tritt Spaltung in 4.4'-Dinitro-benzaldazin und Hydrazinsalz ein. HgO färbt die Benzollösung intensiv rot unter Bildung des leicht zersetzlichen Bis-[4-nitro-benzal]-tetrazons $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (?), das sich beim Lösen in Eisessig oder Benzol unter Stickstoffentwicklung in 4.4'-Dinitro-benzaldazin umwandelt.

4-Nitro-benzaldehyd-äthylidenhydrazon, Äthyliden-[4-nitro-benzal]-hydrazin $C_9H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 4-Nitro-benzalhydrazin

in Acetaldehyd unter gelindem Erwärmen (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2465). — Gelblichgraue Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und wäßr. Alkohol.

4-Nitro-benzaldehyd-isopropylidenhydrazon, Isopropyliden-[4-nitro-benzal]-hydrazin $C_{10}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 4-Nitro-benzalhydrazin in Aceton im Vakuum zur Trockne (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2465). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 88°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Wasser und Alkohol.

4-Nitro-benzaldehyd-benzalhydrazon, 4-Nitro-benzaldazin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzalhydrazin mit Benzaldehyd (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2465). — Blaßgelbe Nädelchen (aus Chloroform). F: 256°. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Bis-[4-nitro-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dinitro-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Hydrazinsulfat in wäßr. Lösung (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 476; FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **66**, 17). Bei der Behandlung einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzalhydrazin mit Säuren (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2464). Beim Lösen von Bis-[4-nitro-benzal]-tetrazon (S. 260 bei 4-Nitro-benzalhydrazin) in Benzol oder Eisessig (CU., L.). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig) (CU., L.); glänzende Schuppen (aus Eisessig) (FL.). F: 304,5° (FL.), ca. 300° (Zers.) (VORLAENDER, *B.* **39**, 808), 297° (KNÖPFER, *M.* **30**, 34), 296° (CU., L.). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol (CU., L.). — Reagiert nicht mit Benzoylchlorid (M., CA.-S.). Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig das Phenylhydrazon des p-Nitro-benzaldehyds (KN.).

4-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Semicarbazid mit einer alkoh. Lösung von p-Nitro-benzaldehyd (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 26). — Krystallisiert aus Wasser in citronengelben Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten (TH., ST.). Schmilzt wasserfrei bei 221° (TH., ST.), bei 208° (Zers.) (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1635).

4-Nitro-benzaldehyd-guanylhydrazon, [4-Nitro-benzal]-aminoguanidin $C_8H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Aminoguanidinnitrat (WEDEKIND, *B.* **30**, 448; THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 305). Neben wenig 2-Nitro-Verbindung bei der Nitrierung von Benzalaminoguanidin (S. 229) (TH., B.). — Dunkelrote Blätter oder Tafeln mit $1H_2O$. F: 198° (TH., B.), 206° (W., *B.* **30**, 448). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (TH., B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb und wird beim Erwärmen orangerot (W., *B.* **30**, 448). — Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf 35—70° entsteht eine Verbindung $C_8H_6O_4N_6$, gelbe Nadeln, F: 248—249° (W., *B.* **31**, 479). — $C_8H_9O_2N_5+HNO_3$. Weiße Nädelchen. F: 241° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser (TH., B.).

4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-toluol oder aus 4-Chlor-2-nitro-benzylchlorid (erhalten durch Nitrierung von p-Chlor-benzylchlorid oder durch Chlorierung von 4-Chlor-2-nitro-toluol) nach den üblichen Methoden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128727; *C.* **1902** I, 552). Durch Behandlung von 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim in Salzsäure mit 10%iger $FeCl_3$-Lösung im Wasserdampfstrome (SACHS, KEMPF, *B.* **36**, 3300; SA., D. R. P. 149748; *C.* **1904** I, 909). Aus 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumverbindung in saurer Lösung mit Cuprochlorid (SA., D. R. P. 149749; *C.* **1904** I, 909; vgl. SA., K., *B.* **36**, 3301). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (B. A. S. F.). Leicht löslich in Aceton (B. A. S. F.), Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Wasser (SA., K.). — Lagert sich, in Benzollösung dem Licht ausgesetzt, in 4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure um (SA., K.). Liefert durch Reduktion mit $TiCl_3$-Lösung 4-Chlor-2-amino-benzaldehyd (SA., SICHEL, *B.* **37**, 1873). Gibt eine krystallinische Disulfitverbindung (B. A. S. F.). Liefert beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von Trinatriumphosphat und Wasser α-Oxy-γ-oxo-α-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-butan $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (SA., SI., *B.* **37**, 1866), mit Aceton und Alkalilauge entsteht violettroter 6.6'-Dichlor-indigo (Syst. No. 3599) (B. A. S. F.; SA., K.; vgl. auch SA., SI.).

Oxim $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1865). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 172°.

Semicarbazon $C_8H_7O_3N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung des 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyds mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid in konz. Natriumacetatlösung (SACHS, KEMPF, *B.* **36**, 3301). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 269—270° (unkorr.).

5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 15 g m-Chlor-benzaldehyd (S. 234) in ein unter 0° gehaltenes Gemisch aus 11 g KNO_3 und 200 g konz. Schwefelsäure (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 137; vgl. H. MÜLLER, D. R. P. 30329, 33064; *Frdl.* 1, 143, 146). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77,5° (EICH., EIN.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (EICH., EIN.). Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln (EICH., EIN.). — Gibt mit Aceton in Wasser in Gegenwart von Trinatriumphosphat in glatter Reaktion α-Oxy-γ-oxo-α-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-butan (METTLER, *B.* **38**, 2812). Liefert mit Aceton auf Zusatz von verd. Natronlauge bis zur alkal. Reaktion bei 0° als Hauptprodukt gleichfalls α-Oxy-γ-oxo-α-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-butan; daneben entstehen in geringer Menge α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.ε-bis-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-pentan und Bis-[5-chlor-2-nitro-benzal]-aceton (EICH., EIN.). Mit Aceton und überschüssiger Alkalilauge erhält man 5.5'-Dichlor-indigo (Syst. No. 3599) (EICH., EIN.; vgl. auch H. MÜLLER).

Oxim $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 139). — Tafeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich.

6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-benzylbromid (Bd. V, S. 335) durch starke Salpetersäure (D: 1,50—1,52) (v. JANSON, D. R. P. 107501; *C.* **1900** I, 1086). Aus 6-Chlor-2-nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 452) durch Oxydation (v. J., D. R. P. 112400; *C.* **1900** II, 700). — F: 70—71°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig in Ligroin. — Durch Aceton und Alkali in einen Dichlorindigo überführbar.

4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf in konz. Schwefelsäure gelösten p-Chlor-benzaldehyd bei 25° und Erwärmen auf 80—90° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 380; H. E., D. R. P. 60077, 61843, 62180; *Frdl.* **3**, 63, 64, 65). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin oder aus Wasser). F: 62°. Leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in 250 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat auf ca. 150° oder mit Sodalösung auf 140—150° bezw. beim Kochen mit Ätzalkali 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd. Beim Kochen mit Natriumsulfitlösung entsteht 3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4).

4-Chlor-3-nitro-benzaldiacetat $C_{11}H_{10}O_6NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Eine Lösung von 30 g 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd in 60 g Essigsäureanhydrid wird mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und nach Ablauf der Reaktion auf Wasser gegossen (FREYSS, *C.* **1899** I, 836). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Man versetzt eine auf +10° abgekühlte Lösung von 70 g o-Chlor-benzaldehyd in 160 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise mit einem Gemisch aus 44 g rauchender Salpetersäure und 80 ccm konz. Schwefelsäure (H. ERDMANN, *A.* **272**, 153). — Blättchen (aus verd. Alkohol) (H. E.); Nadeln (aus Alkohol) (COHN, BLAU, *M.* **25**, 367). F: 80° (H. E.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (C., B.). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in CS_2 (H. E.), Wasser und Ligroin (C., B.). — Überführung in 5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Sulfiten: GEIGY & Co., D. R. P. 94504; *Frdl.* **4**, 188; Höchster Farbw., D. R. P. 165613; *C.* **1906** I, 511. 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd liefert mit Dimethylamin in Alkohol 5-Nitro-2-dimethylamino-benzaldehyd (C., B.). Verwendung des 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyds zur Darst. von blauen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe: G. & Co., D. R. P. 198909, 199944; *C.* **1908** II, 214, 364.

Oxim $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot OH$. Schmilzt bei 147—148° (H. ERDMANN, *A.* **272**, 154). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 5-Nitro-salicylsäure, beim Kochen mit Sodalösung das Nitril dieser Säure (V. MEYER, *B.* **26**, 1253).

2-Chlor-4-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Bei 48-stündigem Kochen von 25 g 2-Chlor-4-nitro-benzylbromid mit einer Lösung von 90 g $Pb(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ Liter Wasser (TIEMANN, *B.* **24**, 707; vgl. RIECHE, *B.* **22**, 2361). — Dünne Nadeln (aus Ligroin). F: 79° (T.). — Beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung entsteht 2-Chlor-anisaldehyd (T.).

3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 2.5-Dichlor-3-oder 4-nitrobenzaldehyd (S. 263) beim Nitrieren von 2.5-Dichlor-benzaldehyd mit Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 10° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 74; vgl. G., *B.* **17**, 753; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 32238; *Frdl.* 1, 145; H. MÜLLER, D. R. P. 33064; *Frdl.* 1, 146); man trennt die Aldehyde durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in welchem der 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd schwer löslich ist (G., B.). — Blättchen oder Nädelchen oder Krystalldrusen. Triklin (WEHRLI, *A.* **296**, 75). F: 137° (G., B.). —

Wird von Zinn und Eisessig zu 4.7-Dichlor-anthranil (Syst. No. 4195) reduziert (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* **28**, 1384). Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) (G.; G., B.). Liefert beim Kochen mit Natriumsulfitlösung eine stickstofffreie Verbindung, durch Einw. von alkoh. Kali eine gelbe, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung vom Schmelzpunkt 54,5° (G., B.). Liefert mit Aceton und Natronlauge 4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo (Syst. No. 3599) (G.; B. A. S. F.).

Dimethylacetal $C_9H_9O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 24-stündiges Stehenlassen der Lösung des 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyds in der 5-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 547). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylacetal $C_{11}H_{13}O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 24-stündiges Stehenlassen der Lösung des 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyds in 1%iger alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°.

Oxim $C_7H_4O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (GNEHM, BÄNZIGER, *A.* **296**, 76). — Nadeln. F: 154—155° (G., B., *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 76).

2.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd durch Nitrieren (GEIGY & Co., D. R. P. 199943; *C.* **1908** II, 363). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 76—77°. — Verwendung zur Darst. grüner Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe: G. & Co., D. R. P. 204034; *C.* **1908** II, 1906.

4.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzaldehyd durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 198909; *C.* **1908** II, 214). — Fast farblose, warzenförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 74—75°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

2.5-Dichlor-3 oder-4-nitro-benzaldehyd $C_7H_3O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd beim Nitrieren von 2.5-Dichlor-benzaldehyd mit Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 10° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 75). — Prismen. F: 66,5—67°.

Oxim $C_7H_4O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln. F: 93° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 79).

4-Brom-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Durch Behandlung von 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim mit einer wäßr. Lösung von Eisenchlorid und Bromwasserstoffsäure (SACHS, D. R. P. 149748; *C.* **1904** I, 909) oder mit einer Lösung von Ferrisulfat in konz. Bromwasserstoffsäure (SA., SICHEL, *B.* **37**, 1867) im Wasserdampfstrome. Man diazotiert 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim in bromwasserstoffsaurer Lösung, versetzt mit Kupferpaste und destilliert mit Wasserdampf oder verkocht die Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür (SA., KEMPF, *B.* **36**, 3302; SA., D. R. P. 149749; *C.* **1904** I, 909). — — Fast weiße Nadeln. F: 97—98° (korr.) (SA., K.). — Liefert bei der Belichtung in Benzol + Toluol 4-Brom-2-nitroso-benzoesäure, in alkoh. Lösung deren Ester (SA., SI.). Gibt bei der Reduktion mit $FeSO_4$ und wäßr. Ammoniak 4-Brom-2-amino-benzaldehyd (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3696).

Oxim $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd mit Hydroxylamin (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1868). Aus 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Eintragen des entstandenen Nitro-oximinomethyl-benzoldiazoniumchlorids $O_2N \cdot C_6H_3(N_2Cl) \cdot CH:N \cdot OH$ in 10 Tle. erhitzte Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 827). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151—153° (G., ME.), 154,5° (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3697), 164° (SA., SI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in heißem Benzol (G., ME.).

Semicarbazon $C_8H_7O_3N_4Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Methylalkohol (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1868). — Gelbliche Krystalle. F: 276°.

5-Brom-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln unterhalb 0° unter Umrühren von 50 g m-Brom-benzaldehyd in ein Gemisch aus 78 g KNO_3 und 600 g konz. Schwefelsäure; man läßt einige Stunden stehen und gießt dann auf Eis (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 144; vgl. auch H. MÜLLER, D. R. P. 33064; *Frdl.* **1**, 147). Man läßt 2 g m-Brom-benzaldehyd zu einem Gemisch von 1 g Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure bei höchstens +5° tropfen (METTLER, *B.* **38**, 2811). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74° (E., G.). Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichen

Lösungsmitteln (E., G.). Flüchtig mit Wasserdampf (E., G.). — Mit Aceton und Natronlauge entsteht sofort 5.5'-Dibrom-indigo (E., G.).

Oxim $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd in verd. alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 145). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 113°.

4-Brom-3-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Aus 25 g p-Brom-benzaldehyd mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und 4 g Salpeter (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3775). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

Oxim $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd durch kurzes Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3775). — Gelbe Nadeln. F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Jod-2-nitro-benzaldehyd $C_7H_4O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-2-nitro-benzaldoxim und Behandlung der Diazoniumsalzlösung (Syst. No. 2200) mit HI und CuI (SACHS, D. R. P. 149749; *C.* **1904** I, 909) oder Erwärmen der Diazoniumsalzlösung mit NaI und Schwefelsäure im Wasserbade (S., KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2757). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°; Krystallform, Farbe und Löslichkeit wie bei dem entsprechenden Chlornitro- und Bromnitro-benzaldehyd (S., K.). — Zersetzt sich am Licht unter Bildung von 4-Jod-2-nitroso-benzoesäure (S., K.). Gibt mit verd. Acetonlösung in wenig Natronlauge einen blauvioletten Indigofarbstoff (S., K.).

4-Jod-2-nitro-benzaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_7H_5O_6NISNa = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 4-Jod-2-nitro-benzaldehyd mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2757). — Nadelbüschel. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther usw. Wird durch verd. Salzsäure gespalten.

4-Jod-2-nitro-benzaldehyd-semicarbazon, [4-Jod-2-nitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_7O_3N_4I = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Jod-2-nitro-benzaldehyd in wenig Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und konz. Natriumacetatlösung (S., K., *B.* **39**, 2758). — Hellgelbe rechteckige Täfelchen (aus Eisessig). F: 284° (Zers.).

2.4-Dinitro-benzaldehyd $C_7H_4O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Behandlung von 2.4-Dinitro-benzylalkohol mit sauren Oxydationsmitteln (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1266). Aus [2.4-Dinitro-benzyl]-anilin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton unter Kühlung und Spaltung des entstandenen [2.4-Dinitro-benzal]-anilins durch verd. warme Schwefelsäure (SACHS, EVERDING, *B.* **35**, 1237) oder durch Oxydation von [2.4-Dinitro-benzyl]-anilin mit sauren Oxydationsmitteln (C., F., *B.* **35**, 1266). Durch Kochen von [2.4-Dinitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) mit $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4; hierbei entsteht intermediär [2.4-Dinitro-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, die sich alsdann in Sulfanilsäure und 2.4-Dinitro-benzaldehyd spaltet (F., C., *M.* **23**, 554). Aus 2.4-Dinitro-toluol erhält man durch Kondensation mit p-Nitroso-dialkylanilinen in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda die p-Dialkylamino-anile des 2.4-Dinitrobenzaldehyds $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(Alk)_2$ (Syst. No. 1769), welche durch Spaltung mit verd. Salpetersäure den Aldehyd liefern (SA., KEMPF, *B.* **35**, 1228; D. R. P. 121745; *C.* **1901** II, 69; vgl. J. MÜLLER, *B.* **42**, 3695). — Krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen mit 1 Mol. Alkohol, das bei 80—90° fortgeht (SA., K., *B.* **35**, 1228), aus Benzol + Ligroin in hellgelben Tafeln (C., F., *B.* **35**, 1267). F: 68—69° (C., F., *B.* **35**, 1267), 72° (SA., K., *B.* **35**, 1229). Verflüchtigt sich erst über dem Schmelzpunkt in nennenswerter Menge; Sublimationsgeschwindigkeit: K., *J. pr.* [2] **78**, 238, 257. Kp_{10-20}: 190—210° (SA., K., *B.* **35**, 1229). Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig (C., F., *B.* **35**, 1267). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser (SA., K., *B.* **35**, 1229). — Verwandelt sich durch Lichteinwirkung in 2-Nitroso-4-nitro-benzoesäure (C., F., *B.* **35**, 1267). Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd 2.4-Dinitro-benzoesäure (C., F., *B.* **35**, 1267). Reduziert in alkoh. oder wäßr. Lösung ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung (SA., K., *B.* **35**, 1229). Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit $TiCl_3$ oder mit Ferrosulfat und $CaCO_3$ entsteht 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd (SA., SICHEL, *B.* **37**, 1862). Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht eine Verbindung $C_7H_8ON_2$ (S. 265) (SA., K., *B.* **35**, 2712). Alkalien zersetzen unter Braunfärbung (C., F., *B.* **35**, 1267). Mit Natriumacetat + Essigsäureanhydrid erfolgt Kondensation zu 2.4-Dinitro-zimtsäure, mit Malonsäure (bei Gegenwart von etwas Eisessig) zu 2.4-Dinitro-benzalmalonsäure (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **23**, 535).

Verbindung $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3 <^{CH \cdot OH}_{NH}$ (?). *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-benzaldehyd in alkoh.-wäßr. Schwefelammoniumlösung (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2712). — Schwachgelbliche Krystallflitter (aus Wasser). F: 152,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, 50%iger Essigsäure, heißem Benzol. — Färbt sich beim Übergießen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure rotbraun und löst sich dann beim Erwärmen mit gelber Farbe auf; diese Lösung gibt mit Phenylhydrazin + Natriumacetat einen Niederschlag, während die ursprüngliche Substanz mit Phenylhydrazin nicht reagiert.

Diacetylderivat der Verbindung $C_7H_8ON_2$, $C_{11}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 <^{CH \cdot OH}_{N \cdot CO \cdot CH_3}$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_7H_8ON_2$ mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2714). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 235,5° (korr.). — Gibt mit Phenylhydrazin [2.4-Bis-acetamino-benzal]-phenylhydrazin $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2064).

2.4-Dinitro-benzaldehyd-dimethylacetal, 2.4-Dinitro-benzaldimethyläther $C_9H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Lösen von 2.4-Dinitro-benzaldehyd in 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1869). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 183—185°.

2.4-Dinitro-benzaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_7H_5O_8N_2SNa = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. *B.* Beim Schütteln einer äther. oder alkoh. Lösung von 2.4-Dinitrobenzaldehyd mit konz. Natriumdisulfitlösung (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1229). — Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2.4-Dinitro-benzaldoxim $C_7H_5O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dinitrobenzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1234; J. MÜLLER, *B.* **42**, 3696). — Nadeln oder Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 125° (S., K., *B.* **35**, 1234), 127—128° (COHN, FRIEDLÄNDER, *B.* **35**, 1267). Leicht löslich in Alkohol und Äther (S., K., *B.* **35**, 1234). Leicht löslich in Benzol mit grünlicher Farbe (F., C., *M.* **23**, 558). — Liefert bei der Reduktion mit wäßr.-alkoh. Schwefelammonium 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim und 2.4-Diamino-benzaldoxim (S., K., *B.* **35**, 1234, 2705). Wird durch geringe Mengen verd. Salzsäure in Eisessig leicht gespalten (S., K., *B.* **35**, 1234).

Bis-[2.4-dinitro-benzal]-hydrazin, 2.4.2'.4'-Tetranitro-benzaldazin $C_{14}H_8O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit Hydrazinsulfat bei Gegenwart von wäßr. Natriumacetat (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1233). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol bei raschem Abkühlen). F: 246°. Unlöslich in Alkohol. — Wird durch Kochen mit gleichen Teilen Eisessig und konz. Salzsäure gespalten.

2.4-Dinitro-benzaldehyd-semicarbazon, [2.4-Dinitro-benzal]-semicarbazid $C_8H_7O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von 2.4-Dinitrobenzaldehyd mit einer Lösung von salzsaurem Semicarbazid in konz. Natriumacetatlösung (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2710). — Gelbliche Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 265° (Zers.) (korr.). In verd. Natronlauge beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe löslich.

2.4.6-Trinitro-benzaldehyd $C_7H_3O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit p-Nitroso-dimethylanilin in Acetonlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Spaltung des Kondensationsproduktes mit konz. Salzsäure (SACHS, EVERDING, *B.* **35**, 1236; D. R. P. 121745; *C.* **1901** II, 69). — Tafeln (aus Benzol). F: 119° (S., E.). — Lagert sich im Licht in Benzollösung in 6-Nitroso-2.4-dinitro-benzoesäure um (S., E., *B.* **36**, 962). Gibt in alkoh. Lösung beim Kochen mit 10%iger Schwefelammoniumlösung eine hellgelbe Verbindung, die sich an der Luft unter Braunfärbung zersetzt und mit essigsaurem Phenylhydrazin keine Reaktion zeigt (S., KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2761). Liefert eine Verbindung mit Natriumdisulfit (Nadelbüschel; leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; wird durch verd. Salzsäure gespalten) (S., K.).

Oxim $C_7H_4O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158°; leicht löslich in Alkohol und Aceton (SACHS, EVERDING, *B.* **36**, 961).

Semicarbazon $C_8H_6O_7N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitrobenzaldehyd in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von konz. Natriumacetatlösung (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2760). — Hellgelbe Täfelchen (aus Essigsäure). F: 214° (Zers.). Wird aus der dunkelroten Lösung in warmer verd. Natronlauge durch Säuren unverändert gefällt. — Natriumsalz. Ziegelrote Nädelchen.

2-Triazo-benzaldehyd, o-Azido-benzaldehyd $C_7H_5ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man führt o-Amino-benzaldoxim durch Einw. von Natriumnitrit in Gegenwart konz. Salzsäure bei —5° in Indiazonoxim $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot OH}{N}>N$ (Syst. No. 3568) über, versetzt die Flüssigkeit mit kalter Kalilauge bis zur alkal. Reaktion und leitet Wasserdampf ein (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1333). Man diazotiert o-Amino-benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig und konz. Salzsäure und behandelt die Diazoniumsalzlösung mit Stickstoffnatrium und konz. Kaliumacetatlösung bei —5° (B., D., *B.* **34**, 2292). — Platten (aus Alkohol oder Petroläther). F: 37,5°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Petroläther, schwer in Wasser (B., D., *B.* **34**, 1334). — Zerfällt beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Anthranil (B., D., *B.* **34**, 3874). Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganat o-Azido-benzoesäure (B., D., *B.* **34**, 1337). Liefert beim Kochen mit Natronlauge Anthranilsäure (B., D., *B.* **34**, 1338).

Oxim $C_7H_6ON_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus o-Azido-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und warmer Kalilauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1336). Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Anthranil in wäßr.-alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4023). Bei der Einw. von wäßr. Hydroxylamin und Luft auf o-Hydroxylamino-benzaldoxim, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 3897). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 103—103,5°; leicht löslich in heißem Benzol und heißem Ligroin (B., D., *B.* **34**, 1336). Ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig (B., D., *B.* **34**, 4024 Anm. 3). — Beim Kochen der alkal. Lösung entstehen: 2-Oxy-indazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>N \cdot OH$ (Syst. No. 3473), ein Polymerisationsprodukt desselben (s. bei 2-Oxy-indazol), o-Azido-benzoesäure und ihr Amid, o-Amino-benzaldoxim, Anthranilsäure (?) und geringe Mengen anderer Verbindungen (B., D., *B.* **35**, 1885).

4-Triazo-benzaldehyd, p-Azido-benzaldehyd $C_7H_5ON_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus p-Amino-benzaldehyd durch Diazotieren, Einw. von Brom auf die Diazoniumlösung und Behandlung des entstandenen Perbromids mit Ammoniak (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3405). — Flüssigkeit. Färbt sich an der Luft rasch braun. Riecht nach Anis und Anisaldehyd.

4-Triazo-benz-anti-aldoxim $C_7H_6ON_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Liefert mit Diazomethan in Äther den 4-Triazo-benz-anti-aldoxim-methyläther (s. u.) (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425).

4-Triazo-benz-syn-aldoxim $C_7H_6ON_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Reagiert nicht mit Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425).

O-Methyl-4-triazo-benz-anti-aldoxim, 4-Triazo-benz-anti-aldoxim-methyläther $C_8H_8ON_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Triazo-benz-anti-aldoxim und Diazomethan in Äther (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 425, 432).

3.6-Dichlor-2-triazo-benzaldehyd, 3.6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd $C_7H_3ON_3Cl_2 = N_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 4.7-Dichlor-indiazonoxim (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3568) mit Wasser (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1324). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 86—86,3° (korr.); leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Wasser (B., D., *B.* **34**, 1325). — Beim Kochen mit Ätzalkalien entsteht 3.6-Dichlor-anthranilsäure (B., D., *B.* **34**, 1326). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und 4.7-Dichlor-anthranil (B., D., *B.* **34**, 3876).

[Formel: Cl, N·OH, C, N, N, Cl]

x.x-Dibrom-2-triazo-benzaldehyd, x.x-Dibrom-2-azido-benzaldehyd $C_7H_3ON_3Br_2 = N_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$. *B.* Man leitet Wasserdampf in eine mit Kalilauge versetzte wäßr. Suspension von x.x-Dibrom-indiazonoxim (Syst. No. 3568) (B., D., *B.* **34**, 1328). — Farblose Prismen. F: 75,5—76° (korr.). Mit Dampf flüchtig. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht x.x-Dibrom-anthranilsäure (Syst. No. 1903).

Derivate des Schwefelanalogons des Benzaldehyds.

Trimere Thiobenzaldehyde, Tristhiobenzaldehyde $C_{21}H_{18}S_3 = C_6H_5 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{S-CH(C_6H_5)}{S-CH(C_6H_5)}>S$ s. Syst. No. 2952.

Amorpher polymerer Thiobenzaldehyd $(C_7H_6S)_x$. Zur Molekulargröße vgl. BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1436. — *B.* Durch Einw. von $(NH_4)_2S$ oder H_2S auf eine alkoh. Lösung

von Benzaldehyd (LAURENT, *A. ch.* [3] **1**, 292; *A.* **38**, 320; vgl. ROCHLEDER, *A.* **37**, 348; KLINGER, *B.* **15**, 861; BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1439). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh. Lösung von Hydrobenzamid (S. 215) (CAHOURS, *C. r.* **25**, 457; *J.* **1847/48**, 590). — *Darst.* Man löst 50 g reinen Benzaldehyd in 300—400 ccm absol. Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, wäscht ihn mit Sodalösung, löst dann in Benzol oder $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol oder Äther (KLI., *B.* **9**, 1895). — Weißes Pulver. Erweicht bei 83—85° (KLI., *B.* **9**, 1895). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol (L.), ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform (KLI., *B.* **9**, 1895). — Zerfällt bei 150° in Stilben und Schwefel; bei 200° entsteht daneben Tetraphenylthiophen (B., F., *B.* **24**, 1456; B., KLETT, *B.* **24**, 3309). Gibt beim Erhitzen mit Kupfer glatt CuS und Stilben (KLI., *B.* **9**, 1896). Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert (L.). Setzt sich beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid um in Dithiobenzoesäure und Dibenzyldisulfid (KLI., *B.* **15**, 863). Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch wenig Jod oder durch Äthyljodid über in β-Tristhiobenzaldehyd (KLI., *B.* **9**, 1896; **10**, 1880).

α-Oxy-dibenzylsulfid, ω-Oxy-ω-benzylthio-toluol $C_{14}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10,6 g Benzaldehyd und 12,4 g Benzylmercaptan (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3810). — Benzylmercaptanartig riechende Nadeln. F: 43°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wandelt sich beim Stehen oder beim Erwärmen mit Benzol in Benzaldehyddibenzylmercaptal um. Gibt mit Alkalien Benzaldehyd und Benzylmercaptan.

[α-Oxy-benzyl]-α-naphthyl-sulfid, ω-Oxy-ω-[α-naphthylthio]-toluol $C_{17}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Thio-α-naphthol in Ligroin (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 986). — F: 48—49°. Löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. — Mit Chlorwasserstoff entsteht Benzaldehyd-di-α-naphthyl-mercaptal (S. 268).

[α-Oxy-benzyl]-β-naphthyl-sulfid, ω-Oxy-ω-[β-naphthylthio]-toluol $C_{17}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Benzaldehyd und Thio-β-naphthol in Ligroin (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 987). — F: 49°.

Phenyl-[α-chlor-benzyl]-sulfon $C_{13}H_{11}O_2ClS = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalchlorid, benzolsulfinsaurem Natrium und Alkohol bei 100° (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 516). — Nadeln.

p-Tolyl-[α-chlor-benzyl]-sulfon $C_{14}H_{13}O_2ClS = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] **40**, 519). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 203°.

Polymerer 4-Chlor-thiobenzaldehyd $(C_7H_5ClS)_x$. *B.* Beim Einleiten von trocknem H_2S in eine Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd in absol. Alkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **147**, 353). — Blaß rosenrotes Pulver. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Polymerer 2.5-Dichlor-thiobenzaldehyd $(C_7H_4Cl_2S)_x$. *B.* Durch Einw. von H_2S auf 2.5-Dichlor-benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GNEHM, SCHÜLE, *A.* **299**, 349). — Amorpher Niederschlag (aus Chloroform + Äther). F: 194—197°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Alkohol.

Polymerer 3-Nitro-thiobenzaldehyd $(C_7H_5O_2NS)_x$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* **79**, 269). — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt mit Ammoniak sofort in Schwefelammonium und 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid (S. 253).

Benzaldehyd-dimethylmercaptal, Benzal-bis-methylsulfid, ω.ω-Bis-methylthio-toluol $C_9H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Methylmercaptan (BONGARTZ, *B.* **21**, 487). Flüssig.

Benzal-bis-methylsulfon, ω.ω-Bis-methylsulfon-toluol $C_9H_{12}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzal-bis-methylsulfid (s. o.) oder von Benzal-bis-thioglykolsäure $C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (S. 269) durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 486). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Benzaldehyd-diäthylmercaptal, Benzal-bis-äthylsulfid, ω.ω-Bis-äthylthio-toluol $C_{11}H_{16}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein

Gemenge aus Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Mercaptan (BAUMANN, *B.* **18**, 885). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Benzal-bis-äthylsulfon, ω.ω-Bis-äthylsulfon-toluol $C_{11}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Benzal-bis-äthylsulfid (s. o.) (FROMM, *A.* **253**, 154). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien.

Benzal-bis-isoamylsulfon, ω.ω-Bis-isoamylsulfon-toluol $C_{17}H_{28}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd und Isoamylmercaptan zu dem Benzal-bis-isoamylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 298). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 99—100°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol.

Benzal-äthylsulfon-phenylsulfon, ω-Äthylsulfon-ω-phenylsulfon-toluol $C_{15}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)(SO_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd mit je 1 Mol. Gew. Äthylmercaptan und Phenylmercaptan zu Benzal-äthylsulfid-phenylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 301). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156°.

Benzaldehyd-bis-[4-brom-phenyl]-mercaptal, Benzal-bis-[4-brom-phenylsulfid], ω.ω-Bis-[4-brom-phenylthio]-toluol $C_{19}H_{14}Br_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Tl. Benzaldehyd und 3,5 Tln. 4-Brom-thiophenol; man schüttelt das Produkt mit Natron und krystallisiert es aus Alkohol oder Äther um (BAUMANN, *B.* **18**, 885). — Nadeln. F: 79—80°.

Benzaldehyd-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptal, Benzal-bis-[4-nitro-phenylsulfid], ω.ω-Bis-[4-nitro-phenylthio]-toluol $C_{19}H_{14}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-thiophenol und Benzaldehyd durch HCl (BLANKSMA, *R.* **20**, 403). — Nadeln (aus Eisessig). F: 152° (B.), 154° (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2271). — Gibt mit Zinn und Salzsäure das Dihydrochlorid des Benzal-bis-[4-amino-phenylsulfids].

Benzal-bis-phenylsulfon, ω.ω-Bis-phenylsulfon-toluol $C_{19}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Benzotrichlorid mit Thiophenol und Natronlauge mehrere Tage auf 115° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure (LAVES, *B.* **25**, 355). Man stellt aus Benzaldehyd und Thiophenol das Benzal-bis-phenylsulfid dar und oxydiert dieses mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 262°.

Benzal-isoamylsulfon-benzylsulfon, ω-Isoamylsulfon-ω-benzylsulfon-toluol $C_{19}H_{24}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11})(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd mit je einem Mol.-Gew. Isoamylmercaptan und Benzylmercaptan zum Benzal-isoamylsulfid-benzylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **36**, 301). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 145°.

Benzal-phenylsulfon-benzylsulfon, ω-Phenylsulfon-ω-benzylsulfon-toluol $C_{20}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd mit je einem Mol.-Gew. Phenylmercaptan und Benzylmercaptan zum Benzal-phenylsulfid-benzylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **36**, 301). — Nadeln (aus Eisessig). F: 173—174°.

Benzaldehyd-dibenzylmercaptal, Benzal-bis-benzylsulfid, ω.ω-Bis-benzylthio-toluol $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan durch Chlorwasserstoff (FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1111). Aus Dibenzyldisulfid, Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (PRICE, TWISS, *Soc.* **97**, 1180). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Dibenzylsulfoxyd in heißem Tetrachlorkohlenstoff oder in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff (SMYTHE, *Soc.* **95**, 352, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (S.; FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3811 Anm.), 62° (P., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (F., J.). — Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure in Benzal-bis-benzylsulfon über (F., J.).

Benzal-bis-benzylsulfon, ω.ω-Bis-benzylsulfon-toluol $C_{21}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzaldehyd-dibenzylmercaptal mit $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure (FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1111). — F: 213° (LAVES, *B.* **25**, 360).

Benzaldehyd-di-α-naphthylmercaptal, Benzal-bis-α-naphthylsulfid, ω.ω-Bis-α-naphthylthio-toluol $C_{27}H_{20}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Ligroinlösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thio-α-naphthol (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 986). — F: 136—137°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol.

Benzaldehyd-di-β-naphthylmercaptal, Benzal-bis-β-naphthylsulfid, ω.ω-Bis-β-naphthylthio-toluol $C_{27}H_{20}S_2 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thio-β-naphthol in Ligroin (COLSON, *Bl.* [3] **11**, 987). — Tafeln. F: 137°. Löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol; in Äther viel weniger löslich als das α-Naphthyl-Derivat.

Benzal-bis-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Stehen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 479). — Nadeln oder kleine Prismen (aus Wasser). F: 123—124° (B.), 126—127° (HOLMBERG, MATTISON, *A.* **353**, 127). Sehr wenig löslich in Wasser (H., M.). Leitfähigkeit: H., M. — Wird von $KMnO_4$ zu Benzal-bis-methylsulfon oxydiert (B.). — $NaC_{11}H_{11}O_4S_2 + H_2O$. Blätter (H., M.). — $Na_2C_{11}H_{10}O_4S_2$. Amorph hygroskopisch (H., M.). — $BaC_{11}H_{10}O_4S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blätter (H., M.).

Benzal-bis-thiomilchsäure $C_{13}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Thiomilchsäure (HOLMBERG, MATTISON, *A.* **353**, 130). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: ca. 138—140°.

Benzaldehyd-bis-[β-amino-äthyl]-mercaptal, Benzal-bis-[β-amino-äthylsulfid], ω.ω-Bis-[β-amino-äthylthio]-toluol $C_{11}H_{18}N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Man löst Benzaldehyd-bis-[β-phthalimido-äthyl]-mercaptal (Syst. No. 3210) in Kalilauge und kocht das mit Salzsäure ausgefällte Aufspaltungsprodukt mit der 10-fachen Menge 25%iger Salzsäure (MICHELS, *B.* **25**, 3054). — Öl. — $C_{11}H_{18}N_2S_2 + 2HCl$. F: 195°.

2-Nitro-benzal-bis-äthylsulfon, 2-Nitro-ω.ω-bis-äthylsulfon-toluol $C_{11}H_{15}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 2-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan zum 2-Nitro-benzal-bis-äthylsulfon und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2347). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

2-Nitro-benzal-bis-phenylsulfon, 2-Nitro-ω.ω-bis-phenylsulfon-toluol $C_{19}H_{15}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 2-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Phenylmercaptan zum 2-Nitro-benzal-bis-phenylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2347). — Platten (aus Alkohol). F: 158—160°.

2-Nitro-benzal-bis-benzylsulfon, 2-Nitro-ω.ω-bis-benzylsulfon-toluol $C_{21}H_{19}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 2-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan zum 2-Nitro-benzal-bis-benzylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **35**, 2347). — Plättchen (aus absol. Alkohol). F: 188—190°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

2-Nitro-benzal-bis-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Thioglykolsäure durch Chlorwasserstoff (BONGARTZ, *B.* **21**, 478). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 122—123°.

3-Nitro-benzal-bis-methylsulfon, 3-Nitro-ω.ω-bis-methylsulfon-toluol $C_9H_{11}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Nitro-benzal-bis-thioglykolsäure (s. u.) durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 487). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 178—179°.

3-Nitro-benzal-bis-äthylsulfon, 3-Nitro-ω.ω-bis-äthylsulfon-toluol $C_{11}H_{15}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 3-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan zum 3-Nitro-benzal-bis-äthylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2347). — Weiße krystallinische Flocken (aus Alkohol). F: 164°.

3-Nitro-benzal-bis-isoamylsulfon, 3-Nitro-ω.ω-bis-isoamylsulfon-toluol $C_{17}H_{27}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Man kondensiert 3-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Isoamylmercaptan zum m-Nitro-benzal-bis-isoamylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **35**, 2348). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 120—122°. Unlöslich in Wasser.

3-Nitro-benzal-bis-phenylsulfon, 3-Nitro-ω.ω-bis-phenylsulfon-toluol $C_{19}H_{15}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 3-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Phenylmercaptan zum 3-Nitro-benzal-bis-phenylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **35**, 2348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser.

3-Nitro-benzaldehyd-dibenzylmercaptal, 3-Nitro-benzal-bis-benzylsulfid, 3-Nitro-ω.ω-bis-benzylthio-toluol $C_{21}H_{19}O_2NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Benzylmercaptan durch Chlorwasserstoff (Po., *B.* **35**, 2348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°.

3-Nitro-benzal-bis-benzylsulfon, 3-Nitro-ω.ω-bis-benzylsulfon-toluol $C_{21}H_{19}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzal-bis-benzylsulfid durch Oxydation mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **35**, 2348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Wasser.

3-Nitro-benzal-bis-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Thioglykolsäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 478). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—130°.

4-Nitro-benzal-bis-methylsulfon, 4-Nitro-ω.ω-bis-methylsulfon-toluol $C_9H_{11}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitro-benzal-bis-thioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 487). — Nädelchen (aus Wasser). F: 247—248°.

4-Nitro-benzal-bis-äthylsulfon, 4-Nitro-ω.ω-bis-äthylsulfon-toluol $C_{11}H_{15}O_6NS_2$ $= O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 4-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan zum 4-Nitro-benzal-bis-äthylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2348). — Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: 172°. Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-benzal-bis-isoamylsulfon, 4-Nitro-ω.ω-bis-isoamylsulfon-toluol $C_{17}H_{27}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Man kondensiert 4-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Isoamylmercaptan zum 4-Nitro-benzal-bis-isoamylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (Po., *B.* **35**, 2349). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108—110°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

4-Nitro-benzaldehyd-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptal, 4-Nitro-benzal-bis-[4-nitro-phenylsulfid], 4-Nitro-ω.ω-bis-[4-nitro-phenylthio]-toluol $C_{19}H_{13}O_6N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylmercaptan und 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig durch Chlorwasserstoff (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2272). — Nadeln (aus Aceton). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig und Alkohol. — Gibt mit Zinn und Salzsäure das Trishydrochlorid des 4-Amino-benzaldehyd-bis-[4-amino-phenyl-]mercaptals neben einem roten unlöslichen Produkt.

4-Nitro-benzal-bis-phenylsulfon, 4-Nitro-ω.ω-bis-phenylsulfon-toluol $C_{19}H_{15}O_6NS_2$ $= O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kondensiert 4-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Phenylmercaptan zum 4-Nitro-benzal-bis-phenylsulfid und oxydiert dieses mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2349). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 210—212°. Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-benzal-bis-[4-nitro-phenylsulfon], 4-Nitro-ω.ω-bis-[4-nitro-phenylsulfon]-toluol $C_{19}H_{13}O_{10}N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptal in warmem Eisessig mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2272). — Hellgelbe Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 235°.

4-Nitro-benzaldehyd-dibenzylmercaptal, 4-Nitro-benzal-bis-benzylsulfid, 4-Nitro-ω.ω-bis-benzylthio-toluol $C_{21}H_{19}O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan (POSNER, *B.* **35**, 2348). — Nadeln oder Blättchen (aus viel Alkohol). F: 72—74°.

4-Nitro-benzal-bis-benzylsulfon, 4-Nitro-ω.ω-bis-benzylsulfon-toluol $C_{21}H_{19}O_6NS_2$ $= O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd-dibenzylmercaptal durch Oxydation mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2348). — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). F: 244°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Eisessig.

4-Nitro-benzal-bis-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Thioglykolsäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 478). — Blättchen (aus Wasser). F: 161—162°.

Selenanalogon des Benzaldehyds.

Selenobenzaldehyd $C_7H_6Se = C_6H_5 \cdot CHSe$. *B.* Aus Benzalchlorid und einer alkoh. Lösung von Selenkalium (COLE, *B.* **8**, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Ammoniak sowie ein Gemenge von Blausäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf Selenobenzaldehyd.

2. ***1-Methylen-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), 2-Oxo-1-methylen-benzol-dihydrid-(1.2), o-Benzochinon-methid*** („o-Methylenchinon", „o-Chinomethan") $C_7H_6O = HC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}\!\!>\!\!C:CH_2$.

2.3.4.5-Tetrabrom-1-methylen-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), 3.4.5.6-Tetrabrom-o-benzochinon-methid-(1) („Tetrabrom-o-methylenchinon") $C_7H_2OBr_4 =$ $BrC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CBr:CBr\\CBr\cdot CO\end{smallmatrix}\!\!>\!\!C:CH_2$. *B.* Aus Tetrabrommethylchinitrol (aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol) (Bd. VI, S. **363**) mit wasserhaltigem Äther oder mit Methylalkohol (ZINCKE, KLOSTERMANN, *B.* **40**, 682). — Gelbliche Blättchen (aus Äther) oder gelbes Pulver (aus Methylalkohol). F: ca. 130° (unscharf). Leicht löslich in Benzol, Aceton, löslich in Alkohol, Äther.

3. ***1-Methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-methylen-benzol-dihydrid-(1.4), p-Benzochinon-methid*** („p-Methylenchinon", „p-Chinomethan"; vgl. BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 2336) $C_7H_6O = OC\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!\!>\!\!C:CH_2$.

2.3.5.6-Tetrachlor-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-p-benzochinon-methid-(1) („Tetrachlor-p-methylenchinon") $C_7H_2OCl_4$ = $OC<\substack{CCl:CCl\\CCl:CCl}>C:CH_2$. *B.* Aus Tetrachlor-methylchinitrol (aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol) (Bd. VI, S. 405) beim Erwärmen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 294). — Gelbstichige Nädelchen, die gegen 100° weiß werden und bei 270° noch nicht geschmolzen sind; sehr wenig löslich in Äther und Benzin, reichlicher in Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkalien (Z., SCH., E.). Die gelb gefärbten Lösungen entfärben sich beim Erwärmen oder Stehen unter Abscheidung amorpher Flocken (Z., SCH., E.). Bromwasserstoff in Eisessig bei Wasserbadwärme sowie Zinnchlorür reduzieren zu 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol (Z., SCH., E.). Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Rückbildung des Tetrachlormethylchinitrols (Z., SCH., E.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 996) (ZINCKE, HUNKE, *A.* **349**, 98). Beim Erhitzen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol bezw. mit Essigsäure entstehen die Äther bezw. das Acetat des 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohols (Bd. VI, S. 898) (Z., SCH., E.).

2.3.5.6-Tetrabrom-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-p-benzochinon-methid-(1) („Tetrabrom-p-methylenchinon") $C_7H_2OBr_4$ = $OC<\substack{CBr:CBr\\CBr:CBr}>C:CH_2$ (oder wahrscheinlich ein Polymeres). *B.* Aus 2.3.5.6.1[1]-Pentabrom-p-kresol in Benzol beim Schütteln mit wasserfreiem Natriumacetat (ZINCKE, BOETTCHER, *A.* **343**, 124). — Weißes amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) Tetrabrombenzochinon, mit HBr in Eisessig 2.3.5.6.1[1]-Pentabrom-p-kresol, mit Alkali in Aceton 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohol und 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylaceton, mit Methylalkohol Methyl-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-benzyl]-äther, mit Essigsäureanhydrid das Diacetat des 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylalkohols, mit Anilin 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylanilin $HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ und ein Isomeres desselben.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. ***1[1]-Oxo-1-äthyl-benzol, Acetylbenzol, Methyl-phenyl-keton, Acetophenon*** $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$.

Bildung. Neben Benzoesäure beim Oxydieren von Äthylbenzol mit Essigsäure und CrO_3 (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **32**, 616). Bei der Einw. von Wasser auf die aus Äthylbenzol und Chromylchlorid entstehende Verbindung $C_8H_{10}+2CrO_2Cl_2$, neben Benzaldehyd (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1078) und Phenylacetaldehyd (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 246). Aus 1[1]-Chlor-1-äthyl-benzol bei 10-stdg. Kochen mit Wasser und Kupfernitrat (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2215). Beim Behandeln von 1[1]-Nitro-1-äthyl-benzol mit salpetriger Säure (KONOWALOW, Ж. **25**, 526; *B.* **27** Ref., 194; *C.* **1894** I, 465) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (K., Ж. **25**, 528). Beim Erhitzen von α-Brom-styrol $C_6H_5\cdot CBr:CH_2$ mit viel Wasser auf 180° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **32**, 614). Aus Phenylacetylen beim Schütteln mit wasserhaltiger Schwefelsäure (3 Tle. konz. Schwefelsäure + 1 oder $1^1/_2$ Tle. Wasser) (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* [2] **35**, 55) oder bei 3-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Wasser auf 325° (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 231). — Durch Destillation von 1[2]-Jod-1[1]-oxy-1-äthyl-benzol (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 812). Man kocht 1[2]-Chlor-1[1]-äthoxy-1-äthyl-benzol mit methylalkoholischer Natronlauge, säuert mit verd. Schwefelsäure an und destilliert mit Dampf (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4996; vgl. dazu HOERING, *B.* **41**, 175, 1891, 4459; HOU., *B.* **41**, 1029, 3711). Aus α-Äthoxystyrol durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (HOERING, *B.* **41**, 1892) oder mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 526). — Acetophenon findet sich im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von β-Phenyl-propionsäure, N-[β-Phenylpropionyl]-glycin und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (DAKIN, *C.* **1908** II, 965; **1909** I, 1428; II, 638). Acetophenon entsteht aus Benzoylessigsäure beim Erhitzen für sich (BAEYER, *B.* **15**, 2705) oder mit verd. Schwefelsäure (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 17). Aus Benzoylessigsäureäthylester beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2129; PERKIN, *Soc.* **45**, 175). Durch Erhitzen von β-Methoxy- bezw. β-Äthoxy-β-phenylacrylsäure mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 525), sowie durch Erhitzen des Methyl- bezw. Äthylesters dieser Säuren mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 515). Aus der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\\ \quad | \qquad\quad |\\ \quad S\text{——}S\end{matrix}$ (Syst. No. 2743) bei der Destillation mit Kalilauge (BAUMANN, FROMM, *B.* **30**, 115). Neben Hydratropaaldehyd bei der Einw. von Wasser auf die aus Isopropylbenzol mit Chromylchlorid entstehende Verbindung (v. MILLER, ROHDE, *B.* **24**, 1358). Beim Kochen von Dibromhydratropasäure $C_6H_5\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH_2Br$ (Syst. No. 942) mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 160). Aus Benzoyl-

brenztraubensäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (W. WISLICENUS, *B.* **28**, 813). Beim Eindampfen von Flavon (Syst. No. 2468) mit 30%iger Kalilauge, neben o-Oxy-acetophenon, Benzoesäure und Salicylsäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1761). — Aus Benzaldehyd und Diazomethan in absol. Äther (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 482). Aus Benzoylchlorid und Zinkdimethyl (POPOW, *B.* **4**, 720). Aus Benzamid und Methylmagnesiumjodid (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). Aus Benzonitriloxyd (Syst. No. 4195) und Methylmagnesiumjodid in absol. Äther, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **40**, 1672). Durch Überleiten eines Gemisches aus 3 Mol.-Gew. Essigsäure und 1 Mol.-Gew. Benzoesäure über Thorerde ThO_2 bei 400°, neben Aceton (SENDERENS, *C. r.* **149**, 997). Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (FRIEDEL, *J.* **1857**, 270). Aus Benzol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 455). Aus Benzol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 507) oder $FeCl_3$ (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1769). Bei der Einw. von Benzol auf Acetylglykolsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, FÖRSTER, *A.* **368**, 90). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Diphenylmethan in Schwefelkohlenstofflösung bei 0° in Gegenwart von $AlCl_3$, neben 4-Acetyl-diphenylmethan, 4.4′-Diacetyl-diphenylmethan und x-Benzyl-4.4′-diacetyl-diphenylmethan (?) (DUVAL, *C. r.* **146**, 342; *Bl.* [4] **7**, 789). Aus essigsaurem Natrium und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Aus Acetaldehyd-phenylhydrazon bei der Einw. von $KMnO_4$ in verd. Essigsäure, neben anderen Produkten (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2125) oder bei der Oxydation mit Luft in verd. alkoh.-alkal. Lösung (BILTZ, WIENANDS, *A.* **308**, 16).

Acetophenon entsteht auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (WEISSGERBER, *B.* **36**, 754).

Darstellung. Man gibt zu einem Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Benzol und 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ tropfenweise etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid; zum Schluß erwärmt man gelinde. Dann gießt man in Wasser, wäscht das abgeschiedene Acetophenon mit verd. Salzsäure und destilliert es im Vakuum (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1020; vgl. auch BOESEKEN, *R.* **20**, 105). — Man trägt in das mit etwas Schwefelkohlenstoff verd. Gemisch von 7 Gew.-Tln. Benzol und 8 Gew.-Tln. Acetylchlorid allmählich 8 Gew.-Tle. sublimiertes Eisenchlorid ein und erwärmt hierauf das Produkt noch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, wäscht mit Wasser, trocknet über P_2O_5 und fraktioniert (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1769).

Physikalische Eigenschaften. Krystallblätter. F: 20,5° (STAEDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* **13**, 836), 20° (PIUTTI, *B.* **39**, 2771; *G.* **36** II, 370). $Kp_{748,5}$: 201—202° (korr.); Kp_{20}: 94,5° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 131); Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **26**, 612. D_5^5: 1,0408; D_{15}^{15}: 1,0329; D_{25}^{25}: 1,0266; D_{55}^{55}: 1,0121 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1200); $D^{17,5}$: 1,0297; $D^{77,6}$: 0,9781 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 717, 721, in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 48. Acetophenon löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 564). Leitfähigkeit von Salzen in Acetophenon: DUTOIT, *Z. El. Ch.* **12**, 642. $n_\alpha^{17,6}$: 1,53017; $n_\alpha^{77,6}$: 1,50160 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259); $n_\alpha^{19,6}$: 1,52876; $n_D^{19,6}$: 1,53418; $n_\gamma^{19,6}$: 1,56027 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 141). Absorptionsspektrum: BALY, COLLIE, *Soc.* **87**, 1343. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451. Molekulare Verbrennungswärme des festen Acetophenons bei konstantem Druck: 988,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 420), 1001,4 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 357). Spezifische Wärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243. Molekulare magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; TURNER, *Ph. Ch.* **35**, 428. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 328; **9**, 133.

Chemisches Verhalten. Bei 10-stdg. Erhitzen von Acetophenon auf ca. 300° entstehen Dypnon (Syst. No. 654), 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737), 2.4-Diphenyl-furan und andere Produkte (ENGLER, DENGLER, *B.* **26**, 1445). Acetophenon zerfällt beim Durchleiten durch ein hellrot glühendes Rohr in Benzol, Diphenyl, 1.4-Diphenyl-benzol, Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff und kleine Mengen von Äthylen und Toluol (BARBIER, ROUX, *Bl.* [2] **46**, 273). — Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf alkoh. Acetophenonlösungen entsteht neben Acetaldehyd $\beta.\gamma$-Dioxy-$\beta.\gamma$-diphenyl-butan („Acetophenonpinakon") (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **33**, 2912; *R. A. L.* [5] **10** I, 98). — Acetophenon gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung Benzoylcarbinol $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$ (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 228). Zerfällt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Benzoesäure und Kohlendioxyd (POPOW, *A.* **161**, 295). Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Benzoylameisensäure (Syst. No. 1289), Benzoesäure und CO_2 oxydiert (GLÜCKSMANN, *M.* **11**, 248). Beim Behandeln von Acetophenon mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid entstehen Benzoesäure und das Nitril der $\alpha.\beta$-Dioxy-$\alpha.\beta$-diphenyl-buttersäure (?) (Syst. No. 1119) (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 389). Acetophenon wird im Organismus des Hundes zu Benzoesäure

oxydiert, die sich in Form von Hippursäure im Harn findet (Nencki, *J. pr.* [2] **18**, 289). Acetophenon gibt bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—195° Äthylbenzol (Darzens, *C. r.* **139**, 868). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° entstehen das [β-Phenyl-propyl]-phenyl-keton (Syst. No. 653) und α.γ-Diphenylbutan (?) (Bd. V, S. 616) (Graebe, *B.* **7**, 1626). Acetophenon nimmt, in äther. Lösung mit Natrium behandelt, direkt 1 Atom Natrium auf (Beckmann, Paul, *A.* **266**, 15; Freer, Lachman, *Am.* **19**, 885). Bei der Reduktion von Acetophenon mit Natrium und Alkohol entsteht Methyl-phenyl-carbinol, neben wenig Äthylbenzol (Klages, Allendorff, *B.* **31**, 1003). Beim Behandeln von Acetophenon mit Natriumamalgam in verd. alkoh. Lösung entstehen Methyl-phenyl-carbinol und β.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-butan (Emmerling, Engler, *B.* **4**, 147; **6**, 1005). Dieselben Reaktionsprodukte erhält man durch elektrolytische Reduktion von Acetophenon in saurer und alkal. Lösung (Elbs, Brand, *Z. El. Ch.* **8**, 784, 786). Acetophenon gibt bei mehrtägigem Behandeln einer alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure in der Wärme α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton (Thörner, Zincke, *B.* **11**, 1989). — Durch Chlorierung von Acetophenon lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen ω-Chlor-acetophenon, ω.ω-Dichlor-acetophenon und ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon erhalten (Graebe, *B.* **4**, 35; H. Gautier, *A. ch.* [6] **14**, 344, 348, 390, 396). Durch Bromierung wurden erhalten ω-Bromacetophenon und ω.ω-Dibrom-acetophenon (Hunnius, *B.* **10**, 2007, 2010). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Acetophenon 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 1 At.-Gew. Natrium) 1—2 Tage bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man Benzoylformaldoxim (ω-Isonitroso-acetophenon) (Syst. No. 672) (Claisen, *B.* **20**, 656; Claisen, Manasse, *B.* **20**, 2194). Läßt man gleichmolekulare Mengen von Acetophenon und Isoamylnitrit mit rauchender Salzsäure unter Eiskühlung stehen, so bildet sich ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon (Claisen, Manasse, *A.* **274**, 96). Beim Nitrieren von Acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,51) entstehen o- und m-Nitro-acetophenon, sehr wenig p-Nitro-acetophenon und oberhalb 15° (in sekundärer Reaktion) [3-Nitro-benzoyl]-formaldoxim $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ (Camps, *Ar.* **240**, 3; vgl. Engler, Emmerling, *B.* **3**, 886; Engler, *B.* **18**, 2238). Die m-Verbindung entsteht in guter Ausbeute, wenn man 30 g Acetophenon in 300 g Salpetersäure (D: 1,5) eintropft, die Temperatur unter 10° haltend (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **34**, 1691) oder wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure in eine stark gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetophenon in 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure tropft, die Temperatur unter 5° haltend (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3522; vgl. Elbs, Wogrinz, *Z. El. Ch.* **9**, 429). Bei längerer Einw. von roter Salpetersäure (D: 1,4) auf Acetophenon entstehen Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641) neben einer Verbindung $(C_8H_5O_2N)_x$ (S. 278) Holleman, *B.* **20**, 3360; **21**, 2838; *R.* **11**, 259). Acetophenon wird durch Einw. von Pyroschwefelsäure unter Kühlung oder von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in die Sulfonsäure $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ übergeführt; bei rascher und ohne Kühlung durchgeführter Einw. von Pyroschwefelsäure erfolgt Spaltung in Benzolsulfonsäure und Benzoesäure (Krekeler, *B.* **19**, 2625). Auch bei kurzem Aufkochen mit konz. Schwefelsäure werden Benzoesäure und Benzolsulfonsäure erhalten (Krekeler, *B.* **19**, 678). Acetophenon liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte die Verbindung $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Ausbeute gering), in der Hitze unter Druck eine Base $C_{24}H_{21}N$ (S. 278) (Thomae, *Ar.* **244**, 643). Läßt man auf mit Ammoniak gesättigtes Acetophenon P_2O_5 einwirken, so werden 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Syst. No. 3094) und 1.3.5-Triphenyl-benzol gebildet (Engler, Heine, *B.* **6**, 638; Riehm, *A.* **238**, 27). Acetophenon liefert beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 155° die Formylverbindung des α-Phenyl-äthylamins, bei Zusatz freier Essigsäure zur Mischung dagegen das α-Phenyl-äthylamin selbst (Wallach, *A.* **343**, 60). Bildet beim Stehen mit Hydroxylamin in verdünnt-alkoh. Lösung Acetophenonoxim (Janny, *B.* **15**, 2781). Erhitzt man 10 g Acetophenon mit 8 g Hydrazinhydrat und etwas BaO mehrere Tage auf dem Wasserbade, so erhält man [Methyl-phenyl-methylen]-hydrazin $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$ und Bis-[methyl-phenylmethylen]-hydrazin $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Curtius, Pflug, *J. pr.* [2] **44**, 540). Bei Einw. von H_2S und HCl auf Acetophenon in alkoh. Lösung erhält man (unreines) Thioacetophenon $C_6H_5\cdot CS\cdot CH_3$, Tristhioacetophenon $\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C(CH_3)\text{—}S\text{—}C(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ S\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot S \end{array}$ (Syst. No. 2952) und die Verbindung $\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot S\text{—}C(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ S\cdot C(C_6H_5):CH \end{array}$ (Syst. No. 2680) (Baumann, Fromm, *B.* **28**, 897). Acetophenon liefert mit einer alkoh. Lösung von Schwefelammonium, erhalten durch Sättigen von 65%igem Alkohol erst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff, Bis-[α-phenyl-äthyl]-disulfid (Bd. VI, 478) (Bau., Fr., *B.* **28**, 909) und ein Öl, das bei der Destillation neben Styrol und Äthylbenzol 2.4- und 2.5-Diphenyl-thiophen liefert (Bau., Fr., *B.* **28**, 912; vgl. Fr., Höller, *B.* **40**, 2978). Acetophenon gibt beim Erhitzen mit farblosem festem Schwefelammonium auf 210° unter Druck Phenylessigsäure, Phenylacetamid, Äthylbenzol, 2.4- und 2.5-Diphenyl-thiophen (Willgerodt, Merk, *J. pr.* [2] **80**, 193); mit gelbem

wäßr. Schwefelammonium entstehen unter gleichen Bedingungen hauptsächlich Phenylessigsäure und ihr Amid (WI., M., *J. pr.* [2] **80**, 195; vgl. WI., *B.* **21**, 534). Beim Erhitzen von Acetophenon mit Natriumsulfid und Schwefel auf 220° unter Druck erhält man nur geringe Mengen Phenylessigsäure neben Benzoesäure (WI., M., *J. pr.* [2] **80**, 194). — Acetophenon verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (POPOW, *A.* **161**, 296). Acetophenon gibt in äther. Lösung mit $SeCl_4$ Diphenacylseleniddichlorid $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2SeCl_2$ (Syst. No. 748) (MICHAELIS, *B.* **30**, 2822; MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2826), mit $TeCl_4$ Diphenacyltelluriddichlorid (Syst. No. 748) (RUST, *B.* **30**, 2833). — Mit CrO_2Cl_2 vereinigt sich Acetophenon in Chloroformlösung zu der Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + 2CrO_2Cl_2$ (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 480). — Acetophenon gibt beim Kochen mit unterphosphoriger Säure [α-oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot PHO\cdot OH$ (MARIE, *C. r.* **137**, 124; *A. ch.* [8] **3**, 398). Reagiert mit PCl_5 in der Kälte unter Bildung von [α.α-Dichlor-äthyl]-benzol, etwas α-Chlor-styrol und einem Produkt, das bei der Zersetzung durch Eiswasser Dichlorphenacylphosphinsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot PO(OH)_2$ (Syst. No. 1289) liefert (FRIEDEL, *C. r.* **67**, 1192; *A. ch.* [4] **16**, 360; LADENBURG, *A.* **217**, 105; BÉHAL, *Bl.* [2] **50**, 632); bleibt das rohe Einwirkungsprodukt nach Waschen mit Wasser längere Zeit mit Wasser stehen, so bilden sich reichlich α-Chlor-styrol und Acetophenon (BÉHAL, *Bl.* [2] **50**, 635). Acetophenon liefert beim Mischen mit sirupöser Phosphorsäure die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + H_3PO_4$ (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1300); eine Zersetzung des Acetophenons erfolgt auch beim Kochen mit Phosphorsäure nur in geringem Betrage (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1556). Einw. von P_2O_5 auf Acetophenon s. u. Mit Arsensäure vereinigt sich Acetophenon zu der Verbindung $2C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + H_3AsO_4$ (?) (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1557). Acetophenon bildet äquimolekulare Additionsverbindungen mit $HgCl_2$ (VOLHARD, *A.* **267**, 185), mit $AlCl_3$ (PERRIER; s. BOESEKEN, *R.* **20**, 104) und mit $AlBr_3$ (KOHLER, *Am.* **27**, 250). — Bei Einw. von $AlBr_3$ auf ein Gemisch von Acetophenon und Äthylbromid wurden Dypnon (Syst. No. 654) und 1.3.5-Triphenyl-benzol erhalten (KONOWALOW, FINOGEJEW, Ж. **34**, 946; *C.* **1903** I, 521). Bleibt mit HCl gesättigtes Acetophenon einige Tage bei gelinder Wärme stehen, so resultiert 1.3.5-Triphenyl-benzol (ENGLER, BERTHOLD, *B.* **7**, 1123). Sättigt man Acetophenon unter Kühlung mit HCl und läßt längere Zeit stehen, so erhält man Dypnon (DELACRE, *Bull. Acad. Roy. Belgique* [3] **20**, 467), neben wenig 1.3.5-Triphenyl-benzol (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 431); ähnlich verläuft die Reaktion mit HCl in Eisessiglösung (KOHLER, *Am.* **31**, 658). 1.3.5-Triphenyl-benzol entsteht auch bei Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5 (RIEHM, *A.* **238**, 28), sowie beim Erhitzen von Acetophenon mit $ZnCl_2$ (und Formamid) auf 170—180° (neben anderen Produkten (REICH, *M.* **25**, 975).

Acetophenon liefert mit Trimethyläthylen im Sonnenlicht die Verbindung $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{<}\frac{O}{CH(CH_3)}{>}C(CH_3)_2$ oder $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{<}\frac{O}{C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 2366) (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 353). Verbindet sich mit Phenylacetylen in Gegenwart von KOH zu Methyl-phenyl-[phenyl-acetylenyl]-carbinol $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C{\vdots}C\cdot C_6H_5$ (BERTRAND, *C.* **1905** II, 1020). — Durch Erhitzen von Acetophenon mit Methyljodid und gepulvertem Ätzkali auf 100° entsteht als Hauptprodukt Äthyl-phenyl-keton, daneben Isopropyl-phenyl-keton; durch mehrmalige Wiederholung der Methylierung erhält man tert.-Butyl-phenyl-keton (NEF, *A.* **310**, 318). Auch durch Behandlung von Acetophenon in Benzol mit Natriumamid, Einw. von Methyljodid auf die entstandene Natriumverbindung und zweimalige Wiederholung dieses Verfahrens gelangt man zum tert.-Butyl-phenyl-keton (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 72). Acetophenon liefert bei der Einw. von Isoamyljodid und Natrium in Benzol Methyl-isoamyl-phenyl-carbinol neben anderen Produkten (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2716). — Durch Behandlung von Acetophenon mit Natriumäthylat in absol. Äther entstehen Dypnon und α-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ (s. bei Dypnon, Syst. No. 654) (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). Beim Kochen von Acetophenon mit alkoh. Natriumäthylatlösung wurden Methyl-phenyl-carbinol, eine Verbindung $C_{24}H_{18}O$ (S. 277) und ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (Bd. V, S. 680) erhalten (STOBBE, HEUN, *B.* **34**, 1959). Leitet man HCl in ein Gemisch von Acetophenon mit 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan, so erhält man Acetophenon-diäthylmercaptol (POSNER, *B.* **33**, 3166).

Acetophenon gibt mit Formaldehyd und NH_4Cl das salzsaure Salz des Tris-[β-benzoyl-äthyl]-amins $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N + HCl$ (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2182). Aus Acetophenon, Formaldehyd und Alkalisulfid bildet sich eine Verbindung C_9H_8S (?) (Öl, Kp_{20}: 130—140°) (Comp. Morana, D. R. P. 162059; *C.* **1905** II, 528). Beim Kochen von Chloral mit Acetophenon für sich oder unter Zusatz von Eisessig entsteht Trichlormethyl-phenacyl-carbinol (Chloralacetophenon, Syst. No. 748) (KOENIGS, *B.* **25**, 795; J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 910). Sättigt man ein Gemisch gleichmolekularer Mengen Acetophenon und Benzaldehyd unter Kühlung mit HCl und erwärmt das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade, oder läßt man zu dem mit Eisessig versetzten Gemisch von Acetophenon und Benzaldehyd konzentrierte Schwefelsäure tropfen, oder erhitzt man das Gemisch mit Essigsäureanhydrid auf 160—170°, so erhält man Benzalacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 654) (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2463). Eben dieses entsteht, wenn man gleichmolekulare

Mengen Acetophenon und Benzaldehyd mittels methylalkoholischer Natriummethylatlösung (CLAISEN, *B.* **20**, 657) oder mittels wäßr.-alkoh. Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 148; v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 1492) kondensiert. Erwärmt man 3 Mol.-Gew. Acetophenon und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Natronlauge kurze Zeit auf kochendem Wasserbade, so bildet sich vorzugsweise Benzal-diacetophenon $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 684) (v. KO., RO., *B.* **29**, 1491, 1493); erwärmt man schließlich 3 Mol.-Gew. Acetophenon mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von konz. Natronlauge längere Zeit auf 40—50°, so resultiert vorwiegend das Dibenzaltriacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 198°; erhitzt man dasselbe Gemisch auf dem Wasserbade, so entsteht ein stereoisomeres Dibenzaltriacetophenon vom Schmelzpunkt 256° (Syst. No. 713) (v. KO., RO., *B.* **29**, 1490). Acetophenon gibt mit Phthalaldehyd in Gegenwart von KOH 1-Oxo-2-benzoyl-hydrinden $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (THIELE, FALK, *A.* **347**, 120). Terephthalaldehyd kondensiert sich mit Acetophenon in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge zu 4-[β-Benzoyl-vinyl]-benzaldehyd (Syst. No. 681) und 1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol (Syst. No. 686) (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 970). Suspendiert man 1 Mol.-Gew. Terephthalaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetophenon in Eisessig und leitet HCl ein, so bildet sich 1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-äthyl]-benzol (Syst. No. 684) (v. LE.). Schüttelt man äquimolekulare Mengen von Acetophenon und Benzil mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,27) bei Zimmertemperatur, so bilden sich Phenyl-phenacyl-benzoyl-carbinol („Acetophenonbenzil", Syst. No. 784) und wenig cis-α.β-Dibenzoyl-styrol („Anhydroacetophenonbenzil", Syst. No. 685) (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 34; *B.* **18**, 187). Letzteres entsteht ausschließlich, wenn man unter gleichen Bedingungen, aber in der Wärme arbeitet (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 35; *B.* **18**, 188). Nimmt man die Kondensation mit alkoholischer, wenig Wasser enthaltender Kalilauge vor, so entsteht gleichfalls cis-α.β-Dibenzoyl-styrol als Hauptprodukt (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 673), daneben aber auch etwas trans-α.β-Dibenzoyl-styrol (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 708; SMEDLEY, *Soc.* **95**, 220). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Benzil 2 Mol.-Gew. Acetophenon in lauwarmer alkoh. Lösung bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge einwirken, so erhält man cis-α.β-Dibenzoyl-styrol und β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadien (J. WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 196; vgl. JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1015). Acetophenon gibt mit Phenanthrenchinon in Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C \text{——} C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot \overset{|}{C} \cdot O \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 2395) (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 712). Bei der Kondensation von 1 Tl. Salicylaldehyd mit 1 Tl. Acetophenon in Alkohol mit Natronlauge erhält man hauptsächlich Salicylal-acetophenon (Syst. No. 753) (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 233; HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 378; BORSCHE, *B.* **33**, 1327), während aus 1 Tl. Salicylaldehyd mit 2 Tln. Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge vorzugsweise Salicylal-diacetophenon $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst. No. 784) gebildet wird (CORNELSON, v. KO., *B.* **29**, 242). Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Salicylaldehyd und Acetophenon entsteht 2-Phenyl-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2389) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 32). Benzoin gibt mit Acetophenon in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcyanid ms-Phenacyl-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 684) (SMITH, *Soc.* **57**, 644; *B.* **26**, 61). Mit Cuminoin gewinnt man in analoger Weise 4.4'-Diisopropyl-ms-phenacyl-desoxybenzoin (Syst. No. 684) (SMITH, *B.* **26**, 63; *A.* **289**, 321), mit Piperonoin das 4.4'-Bis-[(3.4-methylendioxy)-phenyl]-ms-phenacyl-desoxybenzoin (Syst. No. 3012) (SMITH, *B.* **26**, 62; *A.* **289**, 324). Acetophenon gibt mit 2.4-Dioxybenzaldehyd in Eisessig beim Einleiten von Chlorwasserstoff 7-Oxy-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2406) (DECKER, v. FELLENBERG, *B.* **40**, 3817; *A.* **364**, 37; PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1098). Analog entsteht mit 2.4-Dioxy-acetophenon 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2406) (D., v. F., *B.* **40**, 3817).

[Formel: CH=CH, O=C·C_6H_5, Cl]

[Formel: HO·, CH=CH, O=C·C_6H_5, Cl]

Einw. von Ammoniumformiat auf Acetophenon s. S. 273. Bei der Kondensation von Ameisensäureäthylester mit Acetophenon durch Natriumäthylat in Alkohol oder Äther entsteht die Natriumverbindung des Benzoylacetaldehyds (Syst. No. 672) (CLAISEN, L. FISCHER, *B.* **20**, 2192; BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3891). Aus Acetophenon und Orthoameisensäuretriäthylester erhält man in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas HCl Acetophenon-diäthylacetal (CLAISEN, *B.* **40**, 3908, 3913; vgl. ARBUSOW, *B.* **40**, 3303; Ж. **40**, 640). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid, mit Wasser befeuchtet, 1 Mol.-Gew. Acetophenon und 1 Mol.-Gew. Salzsäure unter Kühlung einwirken, so entsteht das Nitril der Atrolactinsäure $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ (Syst. No. 1073) (SPIEGEL, *B.* **14**, 235). Einw. von Quecksilbercyanid auf Acetophenon s. S. 277. Läßt man Acetophenon in Methylalkohol mit salzsaurem Form-

iminomethyläther in der Kälte stehen, so erhält man Acetophenon-dimethylacetal (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). Einw. von Mercuriacetat auf Acetophenon s. S. 277. Durch Einw. von Essigester auf Acetophenon gewinnt man Benzoylaceton (Syst. No. 672), wobei als Kondensationsmittel alkoholfreies Natriumäthylat (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2180; Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* **1**, 219, 597), metallisches Natrium (CLAISEN, *A.* **291**, 51) oder Natriumamid (CLAISEN, *B.* **38**, 695) dienen kann. Acetophenon gibt mit Chloressigsäureäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumamid den Methyl-phenyl-glycidsäureäthylester $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C\underset{O}{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CLAISEN, *B.* **38**, 702). Beim Erhitzen von Acetophenon mit Benzoylchlorid entsteht α-Benzoyloxy-styrol $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):CH_2$ (LEES, *Soc.* **83**, 152). Bei der Einw. von Natrium und Benzoylchlorid auf Acetophenon in Äther entstehen Dibenzoylmethan, Tribenzoylmethan und Tribenzoylmethan-enol-benzoat $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 905) (FREER, LACHMAN, *Am.* **19**, 885). Acetophenon in Äther liefert mit Zimtsäureäthylester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (Syst. No. 1299) (STOBBE, *B.* **34**, 654). Acetophenon gibt mit Phenylpropiolsäureester in Gegenwart von trocknem Natriumäthylat in absol.-äther. Suspension 2.6-Diphenyl-pyron und $\delta.\varepsilon$-Dioxo-$\beta.\zeta$-diphenyl-γ-benzoyl-β-hexylen $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 706) (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 434). Gleichmolekulare Mengen Acetophenon und Oxalsäurediäthylester kondensieren sich bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung zu Benzoylbrenztraubensäureäthylester (Syst. No. 1315) (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2181; Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* **1**, 219, 597). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Acetophenon auf 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht Oxalyldiacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 722) (BRÖMME, CLAISEN, *B.* **21**, 1134; P. SCHMIDT, *B.* **28**, 1206). Beim Hinzufügen von festem Natriumäthylat zu einer abgekühlten äther. Lösung äquimolekularer Mengen Acetophenon und Malonester entstehen Benzoesäure sowie — ohne Mitwirkung des Malonesters (vgl. S. 274) — Methyl-phenyl-carbinol, eine Verbindung $C_{24}H_{18}O$ (S. 277) und ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (Bd. V, S. 680) (STOBBE, HEUN, *B.* **34**, 1958). Behandelt man 2 Mol.-Gew. Acetophenon und 1 Mol.-Gew. Malonester in Äther mit Natriumäthylat, so erhält man neben Dypnon, α-Isodypnopinakolin und Methylphenyl-carbinol β-Äthyl-phenacylmalonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1258). Acetophenon kondensiert sich mit Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol zu ε-Oxy-$\beta.\varepsilon$-diphenyl-γ-cyan-α-amylen-γ-carbonsäure $CH_2:C(C_6H_5)\cdot C(CN)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot C_6H_5$ (HAWORTH, *Soc.* **95**, 487). Bei der Umsetzung von Acetophenon mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht ein Gemisch von Estersäuren, das bei der Verseifung mit Barytwasser als Hauptprodukt γ-Methyl-γ-phenyl-itaconsäure $(C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ liefert; daneben werden geringere Mengen von γ-Phenyl-γ-methylen-brenzweinsäure $CH_2:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und wenig Iso-γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure $(C_6H_5)(CH_3)C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ erhalten (STOBBE, *A.* **282**, 288; **308**, 114). Bei längerem Behandeln der in wasserfreiem Äther suspendierten Natriumverbindung des Acetophenons mit CO_2 entsteht eine Natriumverbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Benzoylessigsäure (Syst. No. 1290) liefert (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 18). Diäthylcarbonat kondensiert sich mit Acetophenon bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat zu Benzoylessigsäureäthylester (CLAISEN, *B.* **20**, 656; Höchster Farbw. D. R. P. 40747; *Frdl.* **1**, 217). Acetophenon reagiert mit Alkyloxy-acetonitrilen $R\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ in Äther in Gegenwart von Natrium unter Bildung von Verbindungen $R\cdot O\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (D. GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 332). Kondensiert sich mit Glyoxylsäure in alkal. Flüssigkeit zu Diphenacylessigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **148**, 1271). Gibt mit Mucobromsäure $OHC\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$ und verd. Natronlauge das Natriumsalz der $\beta.\gamma$-Dibrom-ε-oxo-ε-phenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien-α-carbonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$ (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4641). Kondensiert sich mit Opiansäure bei Gegenwart von verd. Natronlauge zu 6.7-Dimethoxy-3-phenacyl-phthalid (s. nebenst. Formel) (Syst. No. 2557) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **12**, 476).

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_3\cdot O$ und $CH_3\cdot O\cdot$ Substituenten, ·CO· und $CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ über O zum Lactonring geschlossen]

Acetophenon liefert mit Anilin bei 250—260° das Anil des Dypnons $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 423). Kondensiert sich mit Benzalanilin zu N-[α-Phenacyl-benzyl]-anilin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 157). Gibt mit salzsaurem Anilin und KCN in Ligroin α-Phenyl-α-anilino-propionitril $C_6H_5\cdot C(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 992). Bei längerem Erhitzen von 1 Tl. Acetophenon mit 1 Tl. Formanilid erhält man 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (PICTET, BARBIER, *Bl.* [3] **13**, 26). Bei gelindem Erwärmen von o-Amino-benzaldehyd mit Acetophenon in verd. alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Natronlauge entsteht 2-Phenyl-chinolin (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* **16**, 1835). Bei mehrtägigem Erhitzen gleicher Teile Anthranilsäure und Acetophenon auf 120° bildet sich 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (NIEMENTOWSKI,

B. 27, 1396). Einw. von Acetophenon auf Dimethyl-hydrazin $(CH_3)_2N\cdot NH_2$: REISENEGGER, B. 16, 663. Acetophenon verbindet sich mit Phenylhydrazin zum Hydrazon $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (REISENEGGER, B. 16, 662; E. FISCHER, B. 17, 576). — Acetophenon reagiert mit Diazobenzolimid bei Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 1.5-Diphenyl-4-[benzoylmethan-azo]-1.2.3-triazol $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix}N=\!=\!=N\\ C(C_6H_5):\dot{C}\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, B. 39, 3923). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther die Verbindung $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ (KLAGES, B. 35, 2636), die bei der Zersetzung mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure Dimethyl-phenyl-carbinol liefert (GRIGNARD, A. ch. [7] 24, 471); dieses bereitet man vorteilhaft auch durch Versetzen von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in kaltem Äther mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon und folgende Zersetzung mit Eiswasser (KLAGES, B. 35, 2637; GRIGNARD; vgl. KLAGES, B. 35, 3507 Anm.). Erhitzt man aber das aus 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid und 1 Mol.-Gew. Acetophenon in Äther erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Äthers mehrere Stunden auf 100°, so wird nach der Zersetzung mit Eiswasser ausschließlich α-Methyl-styrol gebildet (KLAGES, B. 35, 2640). Analog erhält man mit Äthylmagnesiumjodid je nach den Bedingungen Methyl-äthyl-phenyl-carbinol oder α.β-Dimethyl-styrol (KLAGES, B. 35, 2641, 3507) und mit Isobutylmagnesiumjodid Methyl-isobutyl-phenyl-carbinol und α Methyl-β-isopropyl-styrol (KLAGES, B. 37, 2307). Acetophenon läßt sich durch Einw. von [2-Methoxy-phenyl]-magnesiumjodid in Methyl-phenyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol überführen (STOERMER, KIPPE, B. 36, 4002). — Behandelt man Acetophenon in Benzol mit Jodessigester und Magnesium, zersetzt das entstandene Metallderivat mit verd. Schwefelsäure und fraktioniert das ölige Reaktionsprodukt im Vakuum, so erhält man β-Methyl-zimtsäure-ester (SCHROETER, B. 37, 1092). Bei 2-tägigem Stehen von 150 g Acetophenon mit 19 g Zinkdiäthyl erhält man Dypnon (DELACRE, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 20, 466). Bei mehrtägigem Kochen von 30 g Acetophenon mit 20 g Zinkdiäthyl und absol. Äther entsteht Dypnopinakon $\begin{matrix}H_2C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\\ H_2\dot{C}\cdot C(C_6H_5):CH\cdot \dot{C}(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$ (?) (s. bei Dypnon, Syst. No. 654) und sehr wenig γ- und δ-Dypnopinakolin (s. bei Dypnon, Syst. No. 654) (DELACRE, Bull. Acad. Roy. Belgique [3] 22, 472). Acetophenon wird durch Mercuriacetat bei 150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kochsalzlösung in Phenacylquecksilberchlorid übergeführt (DIMROTH, B. 35, 2869). Liefert mit $Hg(CN)_2 + NaOH$ eine Verbindung $C_{26}H_{18}O_3N_2Hg_4$ (S. 278) (MARSH, STRUTHERS, Soc. 87, 1881). Gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit Alloxan und HCl Phenacyldialursäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\\ HO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ (KÜHLING, B. 38, 3005).

Physiologisches Verhalten. Verhalten bei der Verabreichung an Hunde s. S. 272. Acetophenon hat hypnotische Eigenschaften und wurde unter der Bezeichnung „Hypnon" als Schlafmittel empfohlen (DUJARDIN, BEAUMETZ, BARDET, C. r. 101, 960).

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, Ch. Z. 26, 1152.

Additionelle Verbindungen des Acetophenons.

$C_8H_8O + HgCl_2$. *B.* Aus Acetophenon, gelöst in wenig Alkohol, mit Sublimatlösung unter Zusatz von etwas Natriumacetat (VOLHARD, A. 267, 185). Nadeln. F: 59°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_8H_8O + AlCl_3$. *B.* Aus Acetophenon und $AlCl_3$ (PERRIER bei BOESEKEN, R. 20, 104). Aus der Verbindung von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid $CH_3\cdot COCl + AlCl_3$ in Schwefelkohlenstofflösung bei 0° durch Benzol (B.). Krystalle. F: 64°. Liefert mit Eiswasser reines Acetophenon. — $C_8H_8O + AlBr_3$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Acetophenon in Schwefelkohlenstoff (KOHLER, Am. 27, 250). Platten (aus Benzol + Petroläther). Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. — $C_8H_8O + H_3PO_4$. *B.* Beim Eintragen von Acetophenon in sirupöse Phosphorsäure (KLAGES, ALLENDORFF, B. 31, 1300). Nadeln (aus Äther). F: 88—90°. Ziemlich leicht löslich in Äther. Wird von Wasser oder bei der Destillation in die Komponenten gespalten. Auch beim Liegen an der Luft dunstet das Keton allmählich ab. — $2C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + H_3AsO_4$ (?). *B.* Aus Arsensäure und Acetophenon in Alkohol (KLAGES, LICKROTH, B. 32, 1557). Krystalle. F: 96°. — $C_8H_8O + 2CrO_2Cl_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten in viel Chloroform (BÜRCKER, A. ch. [5] 26, 480). Schokoladebrauner Niederschlag.

$C_8H_8O + CCl_3\cdot CO_2K + CCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus den Komponenten durch Verreiben (KOBOSEW, Ж. 35, 658; C. 1903 II, 1238). F: 66°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_8H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krystalle. F: 53° (GOEDIKE, B. 26, 3046).

Umwandlungsprodukte des Acetophenons, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{24}H_{18}O$. *B.* Entsteht neben Methyl-phenyl-carbinol und einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ (Bd. V, S. 680) beim Kochen von Acetophenon mit alkoh. Natriumäthylat (STOBBE, HEUN, B. 34, 1959). — Hellgelbe Blättchen (aus CS_2). F: 183°.

Verbindung $C_{24}H_{21}N$. *B.* Durch Erhitzen von Acetophenon mit alkoh. Ammoniak auf 150—160° (THOMAE, *Ar.* **244**, 644). — Zu einer weichen, nicht krystallinischen Masse erstarrendes Öl, welches nicht weiter gereinigt werden kann. Geht beim Erhitzen unter normalem Druck in 2.4.6-Triphenyl-pyridin über. — Verbindung mit Pikrinsäure. $C_{24}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 210,5°. Löslich in 400 Tln. Alkohol, etwas leichter in Aceton.

Verbindung $(C_8H_5O_2N)_x$. *B.* Neben Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641) aus Acetophenon und roter Salpetersäure (D: 1,4) (HOLLEMAN, *B.* **20**, 3360; **21**, 2840). Aus Oxalyldiacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bei Einw. von warmer Salpetersäure (D: 1,4), neben Dibenzoylfuroxan (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2798; *C.* **1910** I, 1026). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181° (W., V.), 179° (H., *B.* **21**, 2840). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge oder Erwärmen mit Schwefelsäure Benzoesäure (H., *B.* **21**, 2840).

Verbindung $C_{26}H_{18}O_3N_2Hg_4 = C_6H_5CO\cdot CH(Hg\cdot CN)\cdot Hg\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot Hg\cdot CH(Hg\cdot CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $3\,Hg{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5 + Hg(CN)_2$. *B.* Aus Acetophenon und $Hg(CN)_2$ in wäßr.-alkal. Lösung (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **87**, 1881). — Unlösliches hellgelbes Pulver.

Funktionelle Derivate des Acetophenons.

Acetophenon-dimethylacetal $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Methylalkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminomethyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). Durch Zersetzung des Dimethylacetals der Benzoylessigsäure, neben anderen Produkten (MOUREU, *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 498).

Acetophenon-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Alkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminoäthyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012). Aus Acetophenon und Orthoameisensäuretriäthylester in Alkohol bei Gegenwart von etwas HCl (C., *B.* **40**, 3908, 3913; vgl. ARBUSOW, *B.* **40**, 3303; Ж. **40**, 640). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 114° (C., *B.* **40**, 2908); Kp_{17}: 103,5—104° (A.). Siedet bei 212—216° unter teilweisem Zerfall in Alkohol und α-Äthoxy-styrol (C.). D_0^0: 0,9266 (A.). — Acetylchlorid wirkt stürmisch unter Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol ein; bei Gegenwart von Pyridin dagegen ergibt es α-Äthoxy-styrol (C., *B.* **31**, 1020).

Acetophenon-dipropylacetal $C_{14}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von in Propylalkohol gelöstem Acetophenon mit salzsaurem Formiminopropyläther in der Kälte (CLAISEN, *B.* **31**, 1012).

N-Alkyl-acetophenonisoxime $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}N\cdot Alk\\|\\O\end{matrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3){:}N({:}O)\cdot Alk$ s. Syst. No. 4194.

N.N'-Bis-[methyl-phenyl-methylen]-äthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_5\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Acetophenon und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* **20**, 273). — Nadeln (aus Äther). F: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Wird durch Säuren sofort zerlegt.

Verbindung $C_{24}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)[N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Acetophenon und alkoh. Ammoniak bei etwa 20° in geringer Ausbeute (THOMAE, *Ar.* **244**, 643). — Säulen und Tafeln (aus Methyljodid + Methylalkohol). F: 115°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Ammoniak. Zerfällt in Berührung mit schwach salzsaurem Wasser bereits in der Kälte in seine Komponenten. Mit alkoh. Pikrinsäure entsteht das Pikrat der Verbindung $C_{24}H_{21}N$ (s. o.).

Verbindung $C_{26}H_{30}O_4N_8 = C_6H_5\cdot C(CH_3)[NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]_2$ („Dibenzoacetophenontetraureid"). *B.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff mit absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* **23** I, 409). — Pulver. Zersetzt sich bei 176—180°. — Wird durch Wasser zersetzt.

Methylphenylketoxim, Acetophenon-oxim $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. Konfiguration: $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CH_3\\ \Vert\\ HO\cdot N\end{matrix}$ (HANTZSCH, *B.* **25**, 2170). — *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer alkoh. Lösung von Acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminlösung (JANNY, *B.* **15**, 2781). Bei der Oxydation von [α-Amino-äthyl]-benzol mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von $NaHCO_3$ (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 704). Beim Behandeln von ms-Methyl-desoxy-benzoin mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (NEY, *B.* **21**, 2448). Aus Benzonitriloxyd

und Methylmagnesiumjodid in absol. Äther, neben anderen Produkten (WIELAND, *B.* **40**, 1672). — Nädelchen (aus Wasser). Schmeckt süßlich brennend (J.). F: 59° (J.). Destilliert unter ziemlich bedeutender Zersetzung (J.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (J.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin (J.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und in Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 717, 722. Bildungswärme: LANDRIEU, *C. r.* **140**, 870. — Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in Acetanilid übergeführt (BE., *B.* **20**, 1509); erleidet dieselbe Umlagerung beim Stehen mit einem mit HCl gesättigten Gemisch von Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid, schneller durch Erhitzen mit diesem Gemisch auf 100°, sowie beim Erhitzen mit 10 Tln. Acetylchlorid auf 100° (BE., *B.* **20**, 2581, 2583). Geschwindigkeit der Umlagerung in Acetanilid durch konz. Schwefelsäure: SLUITER, *R.* **24**, 372. Acetophenonoxim liefert bei halbstündigem Kochen mit siedender Sulfomonopersäurelösung [α-Nitro-äthyl]-benzol, Phenol, Essigsäure, CO_2, Ameisensäure, Benzoesäure u. a. Produkte (BA., SE., *B.* **36**, 705). Läßt man die Einw. siedender Sulfomonopersäurelösung auf Acetophenonoxim nur 3—5 Sekunden andauern und kühlt dann ab, so läßt sich mit Äther und $FeCl_3$ die Anwesenheit einer Isonitroverbindung erkennen; bei längerem Erhitzen lagert sich die Isonitroverbindung in [α-Nitro-äthyl]-benzol um (BA., SE., *B.* **35**, 3884). Bei der elektrolytischen Reduktion des Acetophenonoxims entsteht [α-Amino-äthyl]-benzol (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515). Einw. von N_2O_4 auf Acetophenonoxim in Äther: SCHOLL, *B.* **23**, 3495. Beim Erhitzen von Acetophenonoxim mit Methyljodid in Alkohol auf 105° entsteht N-Methyl-acetophenonisoxim (Syst. No. 4194) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 579). Erwärmt man Acetophenonoxim mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung, so erhält man O-Methyl-acetophenonoxim $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$ und N-Methyl-acetophenonisoxim (als Verbindung mit NaI) (D. G., *Soc.* **79**, 637). Acetophenonoxim wird in kalter Salzsäure auf Zusatz von Formaldehyd sofort in Acetophenon übergeführt (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1134). — $2\,C_8H_9ON + CuCl$. *B.* Aus den Komponenten in Toluollösung (COMSTOCK, *Am.* **19**, 491). Farblose Tafeln.

O-Methyl-acetophenonoxim, Acetophenonoxim-methyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenonoxim durch Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung, neben N-Methyl-acetophenonisoxim (Syst. No. 4194) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **79**, 637). — Öl. Kp: 214—216° (leichte Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Methyl-acetophenonisoxim $C_9H_{11}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot CH_3}{O}$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3):N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

O-Äthyl-acetophenonoxim, Acetophenonoxim-äthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetophenonoxim beim Kochen mit Äthyljodid und absol.-alkoholischer Natriumäthylatlösung (TRAPESONZJANZ, *B.* **26**, 1427) oder methylalkoholischer Natriummethylatlösung, neben N-Äthyl-acetophenonisoxim (Syst. No. 4194) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **79**, 638). — Kp_{760}: 220—225° (schwache Zers.); Kp_{20}: 130—135° (D., G.). Kp_{43}: 200—202°; $D^{20}_{4,vac}$: 0,9997 (T.). n^{20}_D: 1,5298 (T.). Molekularrefraktion: T.

N-Äthyl-acetophenonisoxim $C_{10}H_{13}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C_2H_5}{O}$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3):N(:O)\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4194.

O-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-α-oxy-äthyl]-acetophenonoxim, Acetophenonoxim-[$\beta.\beta.\beta$-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther, Chloralacetophenonoxim $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral und Acetophenonoxim in Benzol in der Kälte (JENSEN, *P. C. H.* **37**, 816; *C.* **1897** I, 300; D. R. P. 87932; *Frdl.* **4**, 1330). — Prismen (aus Benzol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser, löslich in fetten Ölen. — Wird durch Säuren und Alkalien in die Bestandteile zerlegt.

O-Acetyl-acetophenonoxim, Acetophenonoxim-acetat $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenonoxim und Acetylchlorid (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* **20**, 506) oder Essigsäureanhydrid bei 100° (BECKMANN, *B.* **20**, 2584). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53° (V. M., W.), 55° (B.). — Liefert bei der Einw. von NaSH in absol.-alkoh. Lösung Acetophenonoxim und Essigester (AUGER, BILLY, *C. r.* **136**, 557).

α-Isonitro-α-phenyl-äthan $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3):NO_2H$ s. Bd. V, S. 359.

Acetophenonhydrazon, [Methyl-phenyl-methylen]-hydrazin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erwärmen von 10 g Acetophenon mit 8 g Hydrazinhydrat und einigen Stücken BaO auf dem Wasserbade, neben Methylphenylketazin (S. 280)

(CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 540). — Flüssig. Kp: 255°. — Zersetzt sich rasch an feuchter Luft in Hydrazinhydrat und Methylphenylketazin. Benzaldehyd erzeugt Phenyl-[methyl-phenyl]-azimethylen (s. u.). Mit Acetophenon entsteht Methylphenylketazin.

Benzal-[methyl-phenyl-methylen]-hydrazin, Phenyl-[methyl-phenyl]-azimethylen $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenonhydrazon und Benzaldehyd (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 542). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Methylphenylketazin, Bis-[methyl-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 5 g Acetophenon mit 1,5 g Hydrazinhydrat im Druckrohr auf dem Wasserbade (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 167) oder, neben Acetophenon-hydrazon, beim Erwärmen von 10 g Acetophenon mit 8 g Hydrazinhydrat und BaO auf dem Wasserbade (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] **44**, 540). Aus Acetophenonhydrazon und Acetophenon (C., PF.). Neben Hydrazodicarbonamid durch 1-stdg. Erhitzen von Acetophenon-semicarbazon auf 240° (BORSCHE, *B.* **34**, 4301). Aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-urazol (Syst. No. 3888) und 2 Mol.-Gew. Acetophenon bei 200—205° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31 II**, 560; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 422, 432). — *Darst.* Man setzt Acetophenon in Alkohol mit Hydrazinsulfat und Soda in verd. wäßr. Lösung um und fügt nach mehreren Stunden einige Tropfen Salzsäure hinzu (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 36). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (TACCONI, *G.* **31 II**, 561; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 244). F: 124° (PU., V.), 121° (C., TH.). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (C., TH.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (PU., V.). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Acetophenon-phenylhydrazon (K.).

Acetophenon-semioxamazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetophenon und „Semioxamazid" (Bd. II, S. 559) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 592). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Unlöslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

Malonsäure-bis-[methylphenylmethylen-hydrazid] $C_{19}H_{20}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Malonsäuredihydrazid in wenig Wasser mit einer alkoh. Lösung von Acetophenon (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3374). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser, Aceton, Äther, Benzol und Ligroin. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 unverändert gefällt.

Bernsteinsäure-bis-[methylphenylmethylen-hydrazid] $C_{20}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Bernsteinsäuredihydrazid und Acetophenon, suspendiert in Wasser (SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 192). — Pulver. F: 238°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Acetophenonhydrazon-N-carbonsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazinmonocarbonsäureäthylester (Bd. III, S. 98) und Acetophenon in verd. Essigsäure (BORSCHE, *B.* **38**, 833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. — Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Acetophenonhydrazon-N-carbonsäureanilid $C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1632).

Acetophenonderivat des Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazids, [Methyl-phenyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-oxy-phenyl]-ester und Methylphenylketazin aus Acetophenon und Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid (Bd. VI, S. 775) bei Gegenwart von Eisessig; ohne Bildung von Nebenprodukten bei Einw. von 4 g $ZnCl_2$ auf ein Gemisch von 5 g Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid und 3,5 g Acetophenon (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 192, 195). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 190—191°. Löslich in Alkalilauge. — Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Acetophenon ab.

Acetophenonderivat des Resorcinmonokohlensäure-hydrazids, [Methyl-phenyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[3-oxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Resorcinmonokohlensäure-hydrazid (Bd. VI, S. 817) in der 6-fachen Menge Eisessig bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 198). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°.

Acetophenonderivat des Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazids, [Methyl-phenyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[4-oxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazid (Bd. VI, S. 847) in der 6-fachen Menge Eisessig bei Wasserbadwärme (EI., ES., *A.* **317**, 203). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121°.

Acetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetophenon (1 Mol.-Gew.), salzsaurem Semicarbazid (1½ Mol.-Gew.) und Natriumacetat (1½ Mol.-Gew.) in wäßr.-alkoh. Lösung (STOBBE, *A.* **308**, 123 Anm.). — Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 201° (KLAGES, *B.* **37**, 2306), 201° (korr.) (SCHLOTTERBECK, *B.* **40**, 482), 198—200° (Zers.) (BORSCHE, *B.* **34**, 4301), 195—198° (ST.). — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf 240° Methylphenylketazin und Hydrazodicarbonamid (B.). Beim Aufkochen mit Anilin entsteht Acetophenonhydrazon-N-carbonsäureanilid $C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1632) (B.).

Acetophenon-guanylhydrazon $C_9H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetophenon und Aminoguanidin in alkoh.-wäßr. ätzalkalischer Lösung (WEDEKIND, BRONSTEIN, *A.* **307**, 304). — Blätter (aus 60%igem Alkohol). F: 182,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die alkoh. Lösung wird durch $AgNO_3$ gefällt. Gibt mit neutraler m-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösung ein in gelblich weißen Prismen krystallisierendes, bei 102—103° schmelzendes Reaktionsprodukt.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-carbonsäure-[methylphenylmethylen-hydrazid] $C_{10}H_{13}N_5 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 g Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid (Bd III, S. 121) in etwas angesäuertem Wasser und 1 g Acetophenon in wenig Alkohol (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 443). — Krystallinischer Niederschlag. F: 214°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetophenon-thiosemicarbazon $C_9H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Acetophenon und Thiosemicarbazid in wäßr.-alkoh. Lösung (NEUBERG, NEIMANN, *B.* **35**, 2052). — Krystalle (aus Benzol). F: 108°. — $AgC_9H_{10}N_3S$. Schwer lösliches Pulver.

Glykolsäure-[methylphenylmethylen-hydrazid] $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Glykolsäurehydrazid auf 130° (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 368). — Krystalle (aus Alkohol).

d-Weinsäure-bis-[methylphenylmethylen-hydrazid] $C_{20}H_{22}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus d-Weinsäure-dihydrazid und Acetophenon (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1365). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: ca. 232°. $[\alpha]_D^{20}$: +104° (in Pyridin; p = 0,747).

[α-Oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphorige Säure, [α-oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinige Säure $C_8H_{11}O_3P = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot PHO \cdot OH$. *B.* Aus Acetophenon und unterphosphoriger Säure beim Kochen am Rückflußkühler (MARIE, *C. r.* **137**, 124; *A. ch.* [8] **3**, 399). — Feine, nicht hygroskopische Blättchen (aus siedendem Benzol). F: 85°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich zum Teil bereits bei längerem Erhitzen auf 90—100°. Liefert bei der Oxydation mit $HgCl_2$ [α-Oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinsäure (s. u.). — $Pb(C_8H_{10}O_3P)_2$. Krystallwarzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Alkohol.

[α-Oxy-äthyl]-[α-oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{15}O_4P = [C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH)][CH_3 \cdot CH(OH)]PO \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf [α-oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphorige Säure (MARIE, *C. r.* **138**, 1708; *A. ch.* [8] **3**, 422). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

[α-Oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinsäure $C_8H_{11}O_4P = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus [α-oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphoriger Säure durch Oxydation mit $HgCl_2$ (MARIE, *C. r.* **137**, 125; *A. ch.* [8] **3**, 400). — F: 170°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Chloroform. — $C_8H_{11}O_4P + HBr$. *B.* Durch Oxydation der [α-oxy-α-methyl-benzyl]-unterphosphorigen Säure mit Brom oder durch Eindampfen der [α-Oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinsäure mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure im Vakuum. F: 190°.

Substitutionsprodukte des Acetophenons.

4-Chlor-acetophenon, p-Chlor-acetophenon $C_8H_7OCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorbenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 373). — *Darst.* Man trägt in die eisgekühlte Lösung von 180 g Chlorbenzol und 154 g Acetylchlorid in 400 ccm Schwefelkohlenstoff 262 g $AlCl_3$ im Laufe von 2 Stdn. ein, läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann 3 Stunden auf dem Wasserbade (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1812 Anm.; vgl. COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69.) — F: 20°; Kp: 232°; D^{20}: 1,188 (G.). Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Äther (G.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Chlor-benzoesäure (G.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (G.). Gibt mit p-Chlor-benzaldehyd in einer wäßr.-alkoh. Lösung, die 0,5% Ätznatron enthält, [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-keton (ST., A.).

Oxim $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-acetophenon, gelöst in Alkohol, mit salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser unter Zusatz von Soda (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69). — Nadeln. F: 95°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure p-Chlor-acetanilid.

ω-Chlor-acetophenon, Phenacylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (GRAEBE, *B.* **4**, 35; STAEDEL, *B.* **10**, 1830; GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 348, 379, 385). Aus Benzol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 507). Bei der Einw. von $KMnO_4$ auf Diphenacyltelluriddichlorid (Syst. No. 748) (RUST, *B.* **30**, 2833). — *Darst.* Man leitet Chlor in eine Lösung von 20 g Acetophenon in 100 g Eisessig bis zur geforderten Gewichtszunahme (SCHOLL, KORTEN, *B.* **34**, 1902). Man leitet Chlor in eine durch Eis abgekühlte Lösung von 1 Tl. Acetophenon in 1 Tl. Schwefelkohlenstoff bei hellem Tageslicht (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 379). — Tafeln (aus schwachem Alkohol). Rhombisch (FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 1832). Der Dampf reizt heftig zu Tränen (GR.; ST.). F: 58—59°; Kp: 244—245° (ST.). D^{15}: 1,324 (H. GAU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (ST.). — Wird von Chromsäure zu Benzoesäure oxydiert (GR.). Bei der Destillation mit PCl_5 wird α.β-Dichlor-styrol gebildet (DYCKERHOFF, *B.* **10**, 120). Geschwindigkeit der Reaktion mit $Na_2S_2O_3$: SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 96. ω-Chlor-acetophenon verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (H., GAU.). Wäßr. Ammoniak erzeugt mit ω-Chlor-acetophenon, bei Luftzutritt 2.5-Diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (STAEDEL, RÜGHEIMER, *B.* **9**, 563; ST.), während beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von ω-Chlor-acetophenon „α- und β-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) gebildet werden (ST., R., *B.* **9**, 1759; ST., KLEINSCHMIDT, *B.* **13**, 836; vgl. WIDMAN, *B.* **42**, 3264; *C.* **1910 I**, 1026). Auch bei der Einw. von Natriumäthylat auf ω-Chlor-cetophenon in absol. Alkohol entstehen „α- und β-Chlordiphenacyl" (PAAL, STERN, *B.* **32**, 531) sowie die Verbindung $C_{16}H_{13}O_2Cl$ (F: 189°) (s. u.) (P., SCHULZE, *B.* **36**, 2403). Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat (GR.). ω-Chlor-acetophenon bleibt beim Erhitzen mit Benzol und $AlCl_3$ auf 100° fast unverändert, liefert dagegen beim Kochen mit Toluol und $AlCl_3$ das Phenyl-tolubenzyl-keton vom Schmelzpunkt 84—85° (Syst. No. 653) (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 507). Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther eine komplexe Magnesiumverbindung $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CH_2Cl) \cdot O \cdot MgBr$, die beim Erhitzen in Äthylbenzylketon übergeht (TIFFENEAU, *A. ch* [8] **10**, 368).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_2Cl$. *B.* Entsteht neben „α- und β-Chlor-diphenacyl" (Syst. No. 2677) bei der Einw. von Natriumäthylat auf ω-Chlor-acetophenon und findet sich in der Krystallisationsmutterlauge der „Chlordiphenacyle" (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2403). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, schwerer in Äther, Alkohol, Eisessig, kaum in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird beim Erwärmen bräunlich mit blaugrüner Fluorescenz.

ω-Chlor-acetophenon-oxim $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2Cl):N \cdot OH$. Konfiguration: $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2Cl \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$ (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1904). — *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. ω-Chlor-acetophenon und 3 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen (K., SCH., *B.* **34**, 1903). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 88,5—89°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — Durch Einw. von PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Chloracetanilid. Durch Einw. von Ammoniak in Wasser oder Äther entsteht das Trioxim des Triphenacylamins. — Affiziert Augen und Epidermis heftig.

Acetat $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2Cl):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-acetophenonoxim und Essigsäureanhydrid beim Eindunsten im Vakuum (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1904). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67—68°.

4.ω-Dichlor-acetophenon $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Chlor-acetophenon in CS_2 (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 395). Aus 30 g Chloracetylchlorid, 30 g Chlorbenzol und 30 g $AlCl_3$ in CS_2 (COLLET, *C. r.* **125**, 718). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (C.), 101° (H. G.). Kp: 270° (H. G.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung p-Chlor-benzoesäure (H. G.).

Oxim $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(CH_2Cl):N \cdot OH$. *B.* Aus 4.ω-Dichlor-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 540). — Nadeln. F: 100,5° bis 101°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Durch konz. Schwefelsäure entsteht Chloressigsäure-[4-chlor-anilid].

ω.ω-Dichlor-acetophenon, Phenacalchlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Acetophenon (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] **14**, 345, 347, 385). Entsteht auch beim Chlorieren von Acetophenon in Gegenwart von etwas Jod oder von $AlCl_3$ (H., G.). Aus

50 g Dichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (H. G.). Bei der Destillation der Dichlorphenacyl-phosphinsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot PO(OH)_2$ (Syst. No. 1289) (Béhal, *Bl.* [2] **50**, 634). Bei der Einw. von ClOH auf Phenylacetylen (Wittorf, Ж. **32**, 117; *C.* **1900** II, 29). — *Darst.* Man leitet bei diffusem Tageslicht Chlor durch Acetophenon bei höchstens 50°, bis die berechnete Gewichtszunahme eingetreten ist (H. G.). — Krystallinische Masse. F: 20—21,5° (W.), 19° (H. G.). Kp: 247—248° (Zers.) (H., G.). 249° (B.); Kp_{25}: 143° (H. G.). D^{16} (flüssig): 1,340 (H. G.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert (H., G.). Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert (H. G.). Bei längerem Kochen mit alkoh. Kaliumacetatlösung wird alles Chlor als KCl ausgeschieden (H., G.).

2.4.ω-Trichlor-acetophenon $C_8H_5OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von m-Dichlor-benzol mit Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, *B.* **40**, 1703). — Prismen (aus Ligroin). F: 57°. — Durch Einw. von $KMnO_4$ in schwach schwefelsaurer Lösung entsteht 2.4-Dichlor-benzoesäure.

4.ω.ω-Trichlor-acetophenon $C_8H_5OCl_3 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor bei 50—60° in 4-Chlor-acetophenon (H. Gautier, *A. ch.* [6] **14**, 402). — F: 51°. Kp_{45}: 178°. — Bei der Oxydation entsteht p-Chlor-benzoesäure.

ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon $C_8H_5OCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in auf 100° erhitztes Acetophenon an der Sonne (H. Gautier, *A. ch.* [6] **14**, 396). Aus 60 g Trichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (H. G.). Aus Trichlormethyl-phenylcarbinol durch Oxydation mit CrO_3 (Dinesmann, *C. r.* **141**, 202). — Flüssig. Kp_{25}: 145°; D^{16}: 1,425 (H. G.). — Alkal. Permanganatlösung oxydiert langsam zu Benzoesäure (H. G.). Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert (H. G.). Alkoh. Kali bewirkt leicht Spaltung in Chloroform und Benzoesäure (H. G.).

4.ω.ω.ω-Tetrachlor-acetophenon $C_8H_4OCl_4 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4.ω.ω-Trichlor-acetophenon und Chlor bei 200° (H. G., *A. ch.* [6] **14**, 403). — F: 28°. Kp_{45}: 181°.

4-Brom-acetophenon, p-Brom-acetophenon $C_8H_7OBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Brombenzol in CS_2 mit Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Schweitzer, *B.* **24**, 550). — Blättchen (aus Alkohol). F: 51° (Schw.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (Schöpff, *B.* **24**, 3766). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin, CS_2 (Schw.). — Liefert bei der Oxydation p-Brom-benzoesäure (Schö.).

Oxim $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-acetophenon und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (Collet, *Bl.* [3] **21**, 67). — Nadeln. F: 128—128,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht p-Brom-acetanilid.

ω-Brom-acetophenon, Phenacylbromid $C_8H_7OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Acetophenon und Brom (Emmerling, Engler, *B.* **4**, 148), zweckmäßig in Schwefelkohlenstofflösung (Hunnius, *B.* **10**, 2007), unter gleichzeitigem Einleiten von trocknem Kohlendioxyd (Staedel, Kleinschmidt, *B.* **13**, 837; **16**, 22). Bei allmählichem Eintragen von 1,5 Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Tl. Bromacetylchlorid und 10 Tln. Benzol (Collet, *Bl.* [3] **17**, 69). Man läßt eine Lösung von β-Brom-allozimtsäure in konz. Schwefelsäure mehrere Stunden stehen und fällt die Lösung mit Wasser (Stockmeier, Dissertation [Erlangen 1883], S. 83). Aus β.β-Dibrom-α-oxy-α-phenyl-propionsäure (Dibromatrolactinsäure) (Syst. No. 1073) beim Erhitzen mit Wasser (Böttinger, *B.* **14**, 1238). — *Darst.* Man löst 100 g Acetophenon in 500 g Eisessig und fügt bei gewöhnlicher Temperatur 133,5 g Brom hinzu; man läßt 1 Stde. stehen und erwärmt dann gelinde auf dem Wasserbade (Möhlau, *B.* **15**, 2465), oder man läßt die Mischung im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Lazennec, *Bl.* [4] **5**, 501). 20 g Acetophenon werden mit 100 g Wasser übergossen und allmählich 27 g Brom zugefügt; man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade, gießt nach beendeter Einw. das gelb gefärbte Wasser schnell ab und wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus (Rumpel, *Ar.* **235**, 398). — Prismen (aus verd. Alkohol.) Rhombisch (Bertram, *J.* **1882**, 368). Reizt die Augen heftig zu Tränen (Emmerling, Engler; Hunnius). F: 50° (Emm., En.; Hu). Löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Hu.). — Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Benzoesäure über (Hu.; Engler, *B.* **11**, 932). Gibt mit kalter rauchender Salpetersäure ω-Brom-3-nitro-acetophenon (Hu.). Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen (Emm., En.; Hu.). Bei längerer Berührung mit wäßr. Alkali wird 1 Äquivalent Alkali neutralisiert (Astruc, Murco, *C. r.* **131**, 944). Natriumäthylat gibt in alkoh. Lösung mit ω-Brom-acetophenon „α- und β-Bromdiphenacyl" (Syst. No. 2677) (Fritz, *B.* **28**, 3032;

PAAL, DEMELER, *B.* **29**, 2093; WIDMAN, *B.* **42**, 3266; *C.* **1910 I**, 1026). Gibt beim Stehen mit alkoh. Ammoniak bei Luftzutritt in der Kälte 2.5-Diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (STAEDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* **13**, 837; WOLFF, *B.* **20**, 432 Anm.; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1134). Liefert durch Einw. von wäßr. Ammoniak unter Luftausschluß 2.5-Diphenyl-pyrazin-dihydrid und Diphenacylamin (GABRIEL, *B.* **41**, 1143). Erhitzt man ω-Brom-acetophenon in wäßr. Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit, so erhält man „Antiphenylamphiglyoxim" (Syst. No. 672) (SCHRAMM, *B.* **16**, 2183; STRASSMANN, *B.* **22**, 420). Läßt man 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur in wäßr.-methylalkoholischer Lösung stehen, so entsteht syn-Phenyl-[brommethyl]-ketoxim, neben sehr wenig anti-Phenyl-[brommethyl]-ketoxim; letzteres entsteht in etwas größerer Menge, neben „Antiphenylamphiglyoxim" und der Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}CH\text{——}C:N\cdot OH \\ \quad\;\, \| \qquad\quad\; | \qquad\;\; | \\ \quad N\cdot OH \quad O-N{=}C\cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 4298), wenn man 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon, gelöst in Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in konz. wäßr. Lösung unter Zusatz von alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 1 At.-Gew. Natrium) stehen läßt (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1909). — Beim Kochen von ω-Brom-acetophenon mit alkal. Phenollösung entsteht Phenyl-phenacyl-äther (Syst. No. 748) (MÖHLAU, *B.* **15**, 2498). Beim Erwärmen von ω-Brom-acetophenon mit Natrium-β-naphtholat und absol. Alkohol wird β-Naphthyl-phenacyl-äther gebildet (FRITZ, *B.* **28**, 3031). Beim Kochen mit Salicylaldehyd und alkoh. Kali entsteht 2-Benzoyl-cumaron $C_6H_4{<}{}^{CH}_{O}{>}C\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2468) (RAP, *G.* **25 II**, 286). Durch Erhitzen von ω-Brom-acetophenon mit Formamid gewinnt man 4-Phenyl-oxazol (Syst. No. 4196) (BLÜMLEIN, *B.* **17**, 2580; LEWY, *B.* **20**, 2578). Mit Acetamid erhält man auf gleiche Weise 2-Methyl-4-phenyl-oxazol (BLÜMLEIN, *B.* **17**, 2579; LEWY, *B.* **20**, 2576). Durch Erhitzen von ω-Brom-acetophenon mit Thioacetamid gelangt man zum 2-Methyl-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4196) (HANTZSCH, *A.* **250**, 269). Aus ω-Brom-acetophenon und Natrium-malonsäurediäthylester entstehen in alkoh. Lösung Phenacyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 1338), Diphenacyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 1360) (BISCHOFF, *B.* **16**, 1044; KUES, PAAL, *B.* **18**, 3324; **19**, 3144), sowie sehr geringe Mengen von „α- und β-Brom-diphenacyl" (PAAL, DEMELER, *B.* **29**, 2092). ω-Brom-acetophenon gibt mit Phenylthiocarbamidsäure-O-äthylester in siedendem Alkohol 2-Oxo-3.4-diphenyl-thiazolin, mit o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-phenacylester (v. WALTHER, GREIFENHAGEN, *J. pr.* [2] **75**, 207, 210). ω-Brom-acetophenon gibt beim Erhitzen mit Phenylsenföl und Alkohol auf ca. 110° 2-Oxo-3.4-diphenyl-thiazolin $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ \qquad\quad | \qquad\; | \\ C_6H_5\cdot N\cdot CO\cdot S \end{array}$ (v. W., G., *J. pr.* [2] **75**, 204). Reagiert mit Thioharnstoff unter Bildung von 2-Imino-4-phenyl-thiazolin $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=\!=}CH \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ HN\cdot C(:NH)\cdot S \end{array}$ (Syst. No. 4279) (TRAUMANN, *A.* **249**, 38). Kondensiert sich mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Alkohol zu 2-[Phenylimino]-3.4-diphenyl-thiazolin (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **75**, 188). Liefert mit N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff 2-[Benzylimino]-4-phenyl-3-benzyl-thiazolin (MARCHESINI, *G.* **23 II**, 440). Aus N.N-Dibenzyl-thioharnstoff und ω-Brom-acetophenon erhält man 2-[Dibenzylamino]-4-phenyl-thiazol (Syst. No. 4342) (MAR., *G.* **23 II**, 439). Beim Kochen von dithiocarbamidsaurem Ammonium mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol entsteht 4-Phenyl-thiazolthion $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ \qquad | \qquad\; | \\ \;\; HN\cdot CS\cdot S \end{array}$ (Syst. No. 4279) (MIOLATI, *G.* **23 I**, 579). ω-Brom-acetophenon gibt mit Selenharnstoff 2-Imino-4-phenyl-selenazolin (Syst. No. 4279) (G. HOFMANN, *A.* **250**, 307). Gibt mit Natrium-acetessigester in alkoh. Lösung α-Phenacyl-acetessigester (Syst. No. 1317) (PAAL, *B.* **16**, 2866), $\alpha.\alpha$-Diphenacyl-acetessigester (Syst. No. 1345) (PAAL, HOERMANN, *B.* **22**, 3225) und „α- und β-Brom-diphenacyl" (PAAL, DEMELER, *B.* **29**, 2092). ω-Brom-acetophenon liefert mit Anilin in der Kälte N-Phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (MÖHLAU, *B.* **14**, 172; **15**, 2467; BISCHLER, *B.* **25**, 2865), in der Wärme 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (MÖHLAU, *B.* **14**, 173; **15**, 2480; vgl. E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1071, 1076). Methylanilin erzeugt bei gelindem Erwärmen mit ω-Brom-acetophenon N-Methyl-N-phenacyl-anilin (Syst. No. 1873) (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **14**, 985), während bei Siedehitze 2-Phenyl-indol und wahrscheinlich 1-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) gebildet werden (CULMANN, *B.* **21**, 2595). ω-Brom-acetophenon addiert 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin unterhalb 30—40° zu Dimethyl-phenyl-phenacyl-ammonium-bromid (WEDEKIND, *B.* **41**, 2803). Durch ungemäßigte Einw. von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon entstehen N-Methyl-N-phenacyl-anilin, Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **13**, 842; **14**, 984) und N.N-Diphenacyl-anilin (v. BRAUN, *B.* **41**, 2144). Mit Methyläthylanilin gibt ω-Brom-acetophenon in der Kälte Methyl-äthyl-phenyl-phenacyl-ammoniumbromid (WEDEKIND, *B.* **41**, 2804). Auch Dimethyl-m-toluidin wirkt in der Hitze auf ω-Brom-acetophenon ein, nicht aber N.N-Dimethyl-

o-toluidin (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **13**, 844). Mit o-Phenylendiamin liefert ω-Brom-acetophenon beim Erwärmen in alkoh. Lösung 2-Phenyl-chinoxalin (Syst. No. 3488) (HINSBERG, *A.* **292**, 246). ω-Brom-acetophenon gibt mit 1.2-Diamino-naphthalin in alkoh. Lösung 2- und 3-Phenyl-naphthopyrazin (s. nebenst. Formeln) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2350). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh.Lösung Tetraphenyltetracarbazon $C_{28}H_{24}N_4$ (Syst. No. 4026) (HESS, *A.* **232**, 235; CULMANN, *A.* **258**, 235). ω-Brom-acetophenon lagert sich nach Art der Alkyljodide direkt an Pyridin und Chinolin an, wobei Phenacyl-pyridiniumbromid bezw. Phenacyl-chinoliniumbromid entsteht (BAMBERGER, *B.* **20**, 3340, 3344). — Beim Kochen von ω-Brom-acetophenon mit Phthalimidkalium in alkoh. Lösung entsteht N-Phenacyl-phthalimid (GABRIEL, *B.* **41**, 1132).

[Formeln: Naphthopyrazin-Ringe mit N, N, $\cdot C_6H_5$ und N, N, C_6H_5]

ω-Brom-acetophenonoxime, Brommethyl-phenyl-ketoxime $C_8H_8ONBr = C_6H_5\cdot C(CH_2Br):N\cdot OH$.

a) ***anti-Brommethyl-phenyl-ketoxim, syn-Phenyl-brommethyl-ketoxim*** $C_8H_8ONBr = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2Br \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben wenig anti-Phenyl-brommethyl-ketoxim (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1907). — Würfelförmige Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus Ligroin). F: 89,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, außer in Ligroin. — Gibt durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser ω-Brom-acetanilid.

Acetat $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_5\cdot C(CH_2Br):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid (K., SCH., *B.* **34**, 1908). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 74—75°.

b) ***syn-Brommethyl-phenyl-ketoxim, anti-Phenyl-brommethyl-ketoxim*** $C_8H_8ONBr = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2Br \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon, 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in wäßr.-alkoh. Lösung, neben „Antiphenylamphiglyoxim" und der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & CH & \text{—} & C:N\cdot OH \\ \| & & | & & | \\ N\cdot OH & & O & \text{—} N = & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1909). — Nadelförmige Krystalle (aus viel tiefsiedendem Ligroin). F: 96,5—97°. Schwerer löslich als das stereoisomere Oxim.

ω-Chlor-4-brom-acetophenon $C_8H_6OClBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 30 g Chloracetylchlorid, 42 g Brombenzol, 35—40 g $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (COLLET, *C. r.* **125**, 718). — Nadeln. F: 116—117°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Gibt durch Oxydation p-Brom-benzoesäure.

Oxim $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br\cdot C(CH_2Cl):N\cdot OH$. *B.* Aus ω-Chlor-4-brom-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 541). — Nadeln. F: 115°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° Chloressigsäure-[4-brom-anilid].

4-Chlor-ω-brom-acetophenon $C_8H_6OClBr = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 4-Chlor-acetophenon, gelöst in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (C., *Bl.* [3] **21**, 69). Aus Bromacetylchlorid, Chlorbenzol und $AlCl_3$ (C., *C. r.* **125**, 718). — Nadeln. F: 96—96,5° (C., *C. r.* **125**, 718). — Gibt mit Permanganat p-Chlor-benzoesäure (C., *C. r.* **125**, 718). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol bei Zimmertemperatur das Oxim (s. u.), aber beim Kochen mit alkal. Hydroxylaminlösung 4-Chlorphenylglyoxim (C., *Bl.* [3] **27**, 541, 543).

Oxim $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Cl\cdot C(CH_2Br):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-ω-brom-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol (C., *Bl.* [3] **27**, 541). — Nadeln. F: 106,5°. Löslich in heißem Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei 100° in Bromessigsäure-[4-chlor-anilid] umgelagert.

4.ω-Dibrom-acetophenon $C_8H_6OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Bromacetylchlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ (C., *C. r.* **125**, 718). Die Lösung von 4-Brom-acetophenon in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff wird mit 1 Mol.-Gew. Brom behandelt (C., *Bl.* [3] **21**, 67). — Nadeln. F: 109—109,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Gibt mit alkal. Permanganatlösung p-Brom-benzoesäure.

Oxim $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(CH_2Br):N\cdot OH$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol (C., *Bl.* [3] **27**, 541). — Nadeln.

F: 115°. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei 100° in Bromessigsäure-[4-brom-anilid] umgelagert.

ω.ω-Dibrom-acetophenon, Phenacalbromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Acetophenon, gelöst in Schwefelkohlenstoff, und 2 Mol.-Gew. Brom, in der Kälte (HUNNIUS, *B.* **10**, 2010). Aus ω-Brom-acetophenon mit der berechneten Menge Brom in Chloroform im Sonnenlicht (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 406). Durch Destillation von Tribrommethyl-phenyl-carbinol (Bd. VI, S. 476) bei 25 mm Druck (SIEGFRIED, *Ж.* **30**, 914; *C.* **1899** I, 606). Aus Phenylacetylen und BrOH (WITTORF, *Ж.* **32**, 107; *C.* **1900** II, 29). — Tafeln (aus Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Ligroin) (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 161). F: 36—37° (F., WU.), 35—36° (S.). In fast allen Lösungsmitteln löslich (H.). — Wird von $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydiert (H.). Liefert in Benzollösung mit konz. Ammoniakwasser 3-Oxo-2.5-diphenylpyrazin-dihydrid (Syst. No. 3573), neben Benzamid und Methylenbromid (?) (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* **18**, 2241; vgl. PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1533). Gibt mit alkal. Hydroxylaminlösung „Antiphenylamphiglyoxim" (Syst. No. 672) (SCHRAMM, *B.* **16**, 2186; STRASSMANN, *B.* **22**, 420). Gibt beim Kochen mit Sodalösung Benzoesäure, bei schwachem Erwärmen mit verd. Kalilauge Mandelsäure (EN., WÖHRLE, *B.* **20**, 2202).

4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon $C_8H_5OClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 4-Chlor-acetophenon (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 70). — Krystalle. F: 92,5°; löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (C., *Bl.* [3] **21**, 70). — Gibt mit alkal. Permanganatlösung p-Chlor-benzoesäure (C., *Bl.* [3] **21**, 70). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol das Oxim, beim Erhitzen mit freiem Hydroxylamin in verd. Alkohol 4-Chlor-phenylglyoxim (C., *Bl.* [3] **27**, 541, 542). Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge p-Chlor-mandelsäure (C., *Bl.* [3] **21**, 70).

Oxim $C_8H_6ONClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot C(CHBr_2){:}N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol (C., *Bl.* [3] **27**, 541). — Krystalle. Beginnt bei 102—103° zu schmelzen, ist erst bei 106—108° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, weniger in CS_2, sehr wenig in kaltem Ligroin. — Gibt in konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur Dibromessigsäure-[4-chloranilid].

4.ω.ω-Tribrom-acetophenon $C_8H_5OBr_3 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 4-Brom-acetophenon (C., *Bl.* [3] **21**, 68). — Krystalle. F: 92—93°. Löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, CS_2, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt durch Oxydation p-Brom-benzoesäure, bei der Einw. von Kalilauge p-Brom-mandelsäure.

Oxim $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_4Br\cdot C(CHBr_2){:}N\cdot OH$. *B.* Aus 4.ω.ω-Tribrom-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol (C., *Bl.* [3] **27**, 542). — Krystalle. F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur Dibromessigsäure-[4-brom-anilid].

4-Jod-acetophenon, p-Jod-acetophenon $C_8H_7OI = C_6H_4I\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Jodbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstofflösung (SCHWEIZER, *B.* **24**, 551; BOESEKEN, *R.* **20**, 106; KLAGES, *B.* **35**, 2642). Aus 4-Amino-acetophenon durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Jodwasserstoffsäure, zuletzt in der Hitze (KLINGEL, *B.* **18**, 2692). — Tafeln, Blättchen oder flache Nadeln (aus Äther). F: 85° (SCH.). Kp_{18}: 153° (KLA.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, schwerer in Äther, schwer in Ligroin (SCH.). — CrO_3 in Eisessig oxydiert zu p-Jod-benzoesäure (KLI.).

4-Jodoso-acetophenon, p-Jodoso-acetophenon $C_8H_7O_2I = OI\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetyl-phenyljodidchlorid (s. u.) mit Natronlauge (WERNER, *Soc.* **89**, 1633). — Weißes Pulver. F: 101—102°.

Salzsaures Salz, 4-Acetyl-phenyljodidchlorid $C_8H_7OCl_2I = Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Chloroformlösung von 4-Jod-acetophenon (W., *Soc.* **89**, 1632). — Hellgelbe Nadeln. F: 90—91° (W.). — Zersetzt sich beim Erhitzen bei ca. 130° unter Bildung von ω-Chlor-4-jod-acetophenon (CALDWELL, W., *Soc.* **91**, 244).

ω-Jod-acetophenon, Phenacyljodid $C_8H_7OI = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyljodacetylen (Bd. V, S. 513) mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure auf 30—40° (NEF, *A.* **308**, 294). Aus ω-Chlor-acetophenon, mit KI in Alkohol (COLLET, *C. r.* **128**, 312; PAAL, STERN, *B.* **32**, 532). Aus ω-Brom-acetophenon mit KI in Alkohol (C.; P., ST.; LUCAS, *B.* **32**, 601). — Nadeln. Riecht stechend (P., ST.) und reizt die Augen intensiv (N.; L.). F: 30° (N.), 29,5—30° (C.), 28° (L.). Kp_{30}: 170°; Kp_{15}: 150° (N.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (C.). Schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig (P., ST.). — Zersetzt sich am Licht

langsam unter Jodabscheidung (P., St.). Liefert, in absol. Äther mit Natrium behandelt, ein Gemisch von cis- und sehr wenig trans-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (Syst. No. 706) (P., Schulze, *B.* **36**, 2429). Liefert mit alkoh. Natriumäthylatlösung, neben großen Mengen eines amorphen Produktes, „α- und β-Joddiphenacyl" (Syst. No. 2677) sowie cis-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (P., Sch., *B.* **36**, 2405, 2425; vgl. Widman, *B.* **42**, 3264; *C.* **1910** I, 1026). Beim Erhitzen mit frisch gefälltem Bleioxyd in wäßr. Suspension entsteht Benzoylcarbinol (C.). ω-Jod-acetophenon gibt mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf dem Wasserbade Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid und Methyl-phenyl-phenacyl-amin (v. Braun, *B.* **41**, 2143).

ω-Chlor-4-jod-acetophenon $C_8H_6OClI = C_6H_4I\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Acetyl-phenyljodidchlorid beim Erhitzen auf 130° (Caldwell, Werner, *Soc.* **91**, 244). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 126—127°. Löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig p-Jod-benzoesäure. Addiert Chlor unter Bildung des 4-Chloracetyl-phenyljodidchlorids.

4-Chloracetyl-phenyljodidchlorid $C_8H_6OCl_3I = Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4-jod-acetophenon in Chloroform beim Einleiten von Chlor (Caldwell, Werner, *Soc.* **91**, 244). — Hellgelbe Oktaeder. — Beginnt bei 73° Chlor abzuspalten. Gibt beim Erhitzen auf 128—130° ω.ω-Dichlor-4-jod-acetophenon neben ω-Chlor-4-jod-acetophenon.

4-Chlor-ω-jod-acetophenon $C_8H_6OClI = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Man erhitzt die alkoh. Lösung des 4.ω-Dichlor-acetophenons mit KI (Collet, *Bl.* [3] **23**, 829). — Nadeln. F: 75,5°.

ω.ω-Dichlor-4-jod-acetophenon $C_8H_5OCl_2I = C_6H_4I\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-phenyljodidchlorid bei 128—130° (Caldwell, Werner, *Soc.* **91**, 245). — Platten (aus Alkohol). F: 62—63°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig p-Jod-benzoesäure.

4-Dichloracetyl-phenyljodidchlorid $C_8H_5OCl_4I = Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus ω.ω-Dichlor-4-jod-acetophenon in Chloroform beim Einleiten von Chlor (Ca., We., *Soc.* **91**, 245). — Hellgelbe Krystalle. — Spaltet beim Erhitzen 2 At.-Gew. Chlor ab.

4-Brom-ω-jod-acetophenon $C_8H_6OBrI = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus ω-Chlor-4-brom-acetophenon beim Erhitzen mit KI in Alkohol (Collet, *Bl.* [3] **23**, 830). — Nadeln. F: 90°.

ω.ω-Dijod-acetophenon, Phenacaljodid $C_8H_6OI_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHI_2$. *B.* Aus ω.ω-Dichlor-acetophenon beim Erwärmen mit KI in Alkohol (Collet, *Bl.* [3] **23**, 830). Durch Einw. von Jod auf eine Lösung von Diazoacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CHN_2$ in wasserfreiem Chloroform in der Wärme (Wolff, *A.* **325**, 143). — Öl. Siedet oberhalb 200° unter Zersetzung (C.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (C.). — Liefert, in Chloroform oder Äther (auch wasserfreiem) gelöst, beim Belichten der Lösungen Phenylglyoxal (W.).

4-Chlor-ω.ω-dijod-acetophenon $C_8H_5OClI_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CHI_2$. *B.* Aus 4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon mit KI (Collet, *Bl.* [3] **23**, 831). — Krystalle. F: 111—112°.

4-Brom-ω.ω-dijod-acetophenon $C_8H_5OBrI_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHI_2$. *B.* Aus 4.ω.ω-Tribrom-acetophenon beim Erhitzen mit KI in Alkohol (C., *Bl.* [3] **23**, 831). — Krystalle. F: 119—120°.

ω.ω.ω-Trijod-acetophenon $C_8H_5OI_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CI_3$. *B.* Aus ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon durch Erhitzen mit KI in Alkohol (C., *Bl.* [3] **23**, 831). — Braunes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und CS_2.

2-Nitroso-acetophenon, o-Nitroso-acetophenon $C_8H_7O_2N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch langsames Eintragen von 1 g 3-Methyl-anthranil in ein Gemisch von 6 g Kaliumdichromat, gelöst in 80 g Wasser, mit 25 g 16,3%iger Schwefelsäure und 25 g 19,5%iger Salpetersäure bei 40—50° (Heller, *J. pr.* [2] **77**, 166). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 129° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert mit Zinkstaub und Eisessig 3-Methyl-anthranil zurück. Löslich in Alkali unter Grünfärbung und Bildung von Azoxyacetophenon.

2-Nitro-acetophenon, o-Nitro-acetophenon $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,51), neben 3-Nitro-acetophenon und wenig 4-Nitro-acetophenon (CAMPS, *Ar.* **240**, 1; vgl. ENGLER, EMMERLING, *B.* **3**, 886; EN., *B.* **18**, 2238). — *Darst.* Man kocht je 25 g α-[2-Nitro-benzoyl]-acetessigester mit dem 5-fachen Volumen eines Gemisches aus 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. Wasser 8 Stdn. lang. Man schüttelt das Gemisch mit Äther aus, wäscht die äther. Lösung mit verd. Natronlauge, verdunstet die äther. Lösung und destilliert den über $CaCl_2$ getrockneten Rückstand im Vakuum (GEVEKOHT, *B.* **15**, 2085; *A.* **221**, 325). — Eigentümlich riechendes Öl. Erstarrt nicht bei -20^0 (G.). Kp_{16}: 159° (C., *B.* **32**, 3232); Kp_{32}: 178—179° (C., *Ar.* **240**, 13). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (G.). — Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert (EN.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-acetophenon (G., *B.* **15**, 2085; *A.* **221**, 326; C., *Ar.* **240**, 15, 426). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak oder mit Zinn und Eisessig 3-Methyl-anthranil, neben etwas 2-Amino-acetophenon (BAMBERGER, *B.* **36**, 826; B., ELGER, *B.* **36**, 1611; vgl. C., *B.* **32**, 3232; *Ar.* **240**, 425). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und Wasser ein braunes Öl, welches durch verd. Salzsäure oder Schwefelsäure in 3-Methyl-anthranil übergeht (B., EL., *B.* **36**, 3655). Gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch von Zinkstaub, Natronkalk und Ätzkalk Indigo (ENGLER, *B.* **28**, 310), wobei als Zwischenprodukte 3-Methyl-anthranil und (aus diesem) Indoxyl entstehen (B., EL., *B.* **36**, 1612). Liefert bei der Chlorierung ω.ω-Dichlor-2-nitro-acetophenon (G.). Liefert mit PCl_5 sofort α-Chlor-o-nitro-styrol (G.). Gibt mit Brom in Eisessig ω-Brom- und ω.ω-Dibrom-2-nitro-acetophenon (G.).

Oxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-1-äthyl-benzol, Isoamylnitrit und Natriumäthylat (Höchster Farbw., D. R. P. 109663; *C.* **1900** II, 458). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 115°.

3-Nitro-acetophenon, m-Nitro-acetophenon $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,51), neben 2-Nitro-acetophenon und wenig 4-Nitro-acetophenon (CAMPS, *Ar.* **240**, 1; vgl. ENGLER, EMMERLING, *B.* **3**, 886; EN., *B.* **18**, 2238). Durch längeres Kochen von α-[3-Nitro-benzoyl]-acetessigester mit Wasser (GEVEKOHT, *A.* **221**, 334). — *Darst.* Durch langsames Eintropfen von 30 g Acetophenon in 300 g Salpetersäure (D: 1,5), wobei die Temperatur 10° nicht übersteigen darf (DETTWILLER bei v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1691). Durch Eintropfen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure in eine stark gekühlte, turbinierte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetophenon in 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur $+5^0$ nicht übersteigen darf (Ausbeute 80—90%) (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **34**, 3522; vgl. ELBS, WAGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 429). — Nadeln. F: 80—81° (BUCHKA, *B.* **10**, 1714), 81° (GE.), 75—76° (BIGINELLI, *G.* **24** I, 438). Mit Wasserdämpfen flüchtig (GE.). Kp: 202°; Kp_{18}: 167° (C.). — Gibt bei der Oxydation m-Nitro-benzoesäure (BU.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BU.; ENGLER, *B.* **11**, 932), mit Zink und Salzsäure (HUNNIUS, *B.* **10**, 2009), mit Eisen und Essigsäure (R., BR., v. Z.), mit alkoh. Schwefelammon (R., BR., v. Z.) sowie bei elektrolytischer Reduktion in schwefelsauer-alkoholischer Lösung (EL., W.) 3-Amino-acetophenon. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in konz. Schwefelsäure 2-Oxy-5-amino-acetophenon (Syst. No. 1877) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3034), die elektrolytische Reduktion in alkal.-alkoh. Lösung führt zu 3-Azoxy- und 3-Azoacetophenon (EL., W.).

Oxim $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 3-Nitro-acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (GABRIEL, *B.* **15**, 3063). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, mäßig in kaltem Benzol, wenig in kaltem Petroläther, CS_2.

Methyläther des Oxims $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim, KOH und Methyljodid in Methylalkohol bei 100° (GABRIEL, *B.* **15**, 3063). — Nadeln. F: 63—64°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig, mäßig in kaltem Alkohol und Petroläther.

Methyl-[3-nitro-phenyl]-ketazin, Bis-{methyl-[3-nitro-phenyl]}-azimethylen $C_{16}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Zu einer sehr verd. Lösung des äquimolekularen Gemenges von Hydrazinsulfat und Soda fügt man eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-acetophenon, setzt nach mehreren Stunden einige Tropfen Salzsäure zu und läßt längere Zeit stehen (KNÖPFER, *M.* **30**, 36). — F: 194—195°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig das Phenylhydrazon des 3-Nitro-acetophenons.

4-Nitro-acetophenon, p-Nitro-acetophenon $C_8H_7O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 2- und 3-Nitro-acetophenon in sehr geringer Menge beim Nitrieren von Acetophenon (CAMPS, *Ar.* **240**, 4). Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenylpropiolsäure mit einem Gemisch aus 3 Tln. H_2SO_4 und 1 Tl. H_2O (DREWSEN, *A.* **212**, 160). Beim Kochen von α-[4-Nitro-benzoyl]-acetessigester mit 30%iger Schwefelsäure (GEVEKOHT, *A.* **221**, 335). — *Darst.* Man läßt 4-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester 10—12 Stdn. lang mit konz. Schwefelsäure bei

35—40° stehen, gießt die Lösung in viel Wasser und kocht, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört (E., ZIELKE, *B.* **22**, 203). — Gelbliche Prismen. F: 80—81° (D.). Verhalten beim Erstarren: VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418. — Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-acetophenon übergeführt (D.). Gibt mit PCl_5 α-Chlor-p-nitro-styrol (D.).

ω-Nitro-acetophenon, Benzoyl-nitromethan $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{:}NO_2H$. *B.* Man schüttelt die trockne äther. Lösung von ω-Jod-acetophenon mit trocknem Silbernitrat und Sand 24 Stdn., fällt durch Einleiten von NH_3 das Ammonsalz aus und zersetzt dieses durch Säure (LUCAS, *B.* **32**, 602). Aus ω-Nitro-acetophenon-oxim durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit 25%iger Schwefelsäure oder kurzes Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (WIELAND, *B.* **36**, 2561). Aus dem Dimethylacetal des ω-Nitro-acetophenons durch Verseifung mittels wenig konz. Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessiglösung (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 11). Aus Nitromethyl-phenyl-carbinol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (M. HOLLEMAN, *R.* **23**, 299). Man schüttelt eine äther. Lösung von Benzalacetophenondinitrür $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot NO) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 752) mit 2%iger eiskalter Natronlauge, fällt die abgetrennte äther. Lösung mit äther. Ammoniak und zerlegt das beim Stehen sich ausscheidende Ammonsalz mit verd. Schwefelsäure (WIELAND, *A.* **328**, 239). — Nadeln (aus 30° warmem Wasser); Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108° (L.), 106° (W.), 105,5° (M. Ho.), 105—105,5° (TH., HAE.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Petroläther und kaltem Wasser (L.; TH., HAE.). K: 0,0063 (HANTZSCH, VEIT, *B.* **32**, 624; vgl. HAN., VOEGELEN, *B.* **35**, 1009). Rötet, mit Wasser und Alkohol befeuchtet, intensiv blaues Lackmuspapier (L.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ anfangs nur schwach, die Färbung steigert sich beim Stehen rasch bis zum intensiven Rotbraun; in äther. Lösung tritt die Reaktion mit $FeCl_3$ sofort ein (L.). Verhalten gegen NH_3: L.; HAN., DOLLFUS, *B.* **35**, 257. Gibt mit Hydroxylamin ein Salz, aber nicht ein Oxim (L.). Ist in wäßr. Lösung von mehr als 30° leicht zersetzlich, noch rascher in alkoh. (unter Bildung von Benzoesäureester und salpetriger Säure) (L.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür ω-Amino-acetophenon (TH., HAE.). Liefert bei Gegenwart überschüssiger Soda mit Bromwasser Benzoesäure, Tribrom- und Dibrom-nitromethan (TH., HAE.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in alkoh. Lösung das Phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot NO_2){:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$, beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (TH., HAE.). — Ammoniumsalz. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung des ω-Nitro-acetophenons (L.). Weißes krystallinisches Pulver. Die wäßr. Lösung ist gelb (L.). Wird schon beim Kochen mit Wasser teilweise in NH_3 und ω-Nitro-acetophenon gespalten (W., *A.* **328**, 240). — $NaC_8H_6O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{:}NO_2Na$. *B.* Aus ω-Nitro-acetophenon durch Schütteln mit konz. Sodalösung oder durch Fällen der äther. Lösung mit Natriumäthylatlösung (L.). Schwer löslich in Wasser (W., *A.* **328**, 239). Die wäßr. Lösung ist gelb (L.). Gibt mit Ferrichlorid sofort intensiv rotbraune Färbung (L.).

Dimethylacetal $C_{10}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man trägt 23 g β-Brom-β-nitro-styrol allmählich in 280 ccm kochende 20%ige methylalkoholische Kalilauge ein, läßt noch 20—25 Minuten kochen, verdünnt mit Eis und Wasser bis zur Lösung und gießt in kalte verd. Säure (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 10). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 55,5° bis 56°. — Liefert beim Verseifen in Eisessiglösung mit wenig konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ω-Nitro-acetophenon.

Oxim $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot NO_2){:}N \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, *B.* **36**, 2561. — *B.* Durch Kochen von Styrolpseudonitrosit $C_{16}H_{16}O_6N_4$ (Bd. V, S. 476) mit Alkohol oder Wasser (SOMMER, *B.* **28**, 1329; W., *B.* **36**, 2560). Beim Erwärmen des Oxims des Benzoylnitroacetons $C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ mit alkoh. Kalilauge (W., *A.* **329**, 259). — Nadeln (aus Wasser). F: 96° (S., *B.* **28**, 1329). Sehr löslich in den üblichen Solvenzien, auch in heißem Wasser (W., *B.* **36**, 2561). Unlöslich in Soda; farblos löslich in Alkalien und durch Säuren unverändert ausfällbar (W., *B.* **36**, 2561). — Zersetzt sich bei 150° (W., *B.* **36**, 2561). Als Zersetzungsprodukte erhält man beim Erhitzen Benzonitril, NO, CO_2 und Wasser (S., *B.* **29**, 357). ω-Nitro-acetophenon-oxim wird durch Behandlung mit Wasserdampf nicht verändert; beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr entstehen Benzonitril, Benzoesäure, CO_2, NH_3 und Stickstoff (S., *B.* **29**, 357). Gibt beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin und ω-Nitro-acetophenon, daneben Benzonitril (W., *B.* **36**, 2561).

$\omega.\omega$-Dichlor-2-nitro-acetophenon $C_8H_5O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-acetophenon in 2 Tln. Eisessig und Kochen der Lösung unter fortgesetzter Behandlung mit Chlor (GEVEKOHT, *A.* **221**, 328). — Blättchen (aus Ligroin). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Mit alkoh. Schwefelammonium entsteht Indigo.

ω-Brom-2-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-acetophenon in 3—4 Tln. Eisessig allmählich mit 1 Tl. Brom und erwärmt gelinde (GEVEKOHT, *A.* **221**, 327). — Nadeln (aus Ligroin). Reizt die Augen heftig zu Tränen. F: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin. Mit alkoh. Schwefelammonium entsteht Indigo.

ω-Brom-3-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von ω-Brom-acetophenon in kalte rauchende Salpetersäure (HUNNIUS, *B.* **10**, 2008). Durch Bromieren von 3-Nitro-acetophenon (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1909). — *Darst.* Eine Lösung von 24,2 g (1 Mol.-Gew.) Brom in 40 ccm Chloroform läßt man im Sonnenlicht langsam in eine warme Lösung von 25 g (1 Mol.-Gew.) 3-Nitro-acetophenon einfließen (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 406). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96° (H.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther (H.). — Wird von Permanganatlösung zu m-Nitro-benzoesäure oxydiert (H.).

Oxim $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2Br):N\cdot OH$. Konfiguration: $\begin{array}{c}O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2Br\\ HO\cdot N\end{array}$ (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1909). — *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Methylalkohol (K., SCH.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 126,5—127°. — Durch Behandlung der äther. Lösung mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Bromessigsäure-[3-nitro-anilid].

Acetat des Oxims $C_{10}H_9O_4N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_2Br):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon-oxim mit Essigsäureanhydrid (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1910). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 64—65°.

ω-Brom-4-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Brom und Kochen der Lösung (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 204). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 98°. Löslich in heißem Alkohol, in Äther, Eisessig, Aceton, Benzol, CS_2. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig 4-Nitro-benzoylcarbinol.

ω-Brom-ω-nitro-acetophenon $C_8H_6O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot NO_2$. *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen Brom und ω-Nitro-acetophenon in Chloroformlösung oder setzt sie dem Sonnenlichte aus (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 13). Man fällt die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des ω-Nitro-acetophenons mit Bromwasser (TH., H.). — Säulen (aus absol. Äther). F: 61,5°. Leicht löslich in Alkohol und Sodalösung beim Erwärmen. — Gibt mit alkoh. Kalilauge ein intensiv gelbes Kaliumsalz. Bei Gegenwart von überschüssiger Soda bewirkt Bromwasser Spaltung in Benzoesäure, Tribromnitromethan und Dibromnitromethan.

ω.ω-Dibrom-2-nitro-acetophenon $C_8H_5O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-acetophenon mit der doppelten Menge Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (GEVEKOHT, *A.* **221**, 328). — Prismen (aus Ligroin). Reizt die Augen äußerst heftig zu Tränen. F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Mit alkoh. Schwefelammonium entsteht Indigo.

ω.ω-Dibrom-3-nitro-acetophenon $C_8H_5O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Eintragen von ω.ω-Dibrom-acetophenon in Salpetersäure (D: 1,4) (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* **18**, 2240). Aus 3-Nitro-acetophenon mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroformlösung im Sonnenlicht (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 406). Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig bei 100° (EN., H.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (EV., B.), 59° (EN., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (EN., H.).

ω.ω-Dibrom-4-nitro-acetophenon $C_8H_5O_3NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Durch Versetzen der eisessigsauren Lösung von 4-Nitro-acetophenon mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom und Kochen der Lösung (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 204). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 67,4°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aceton und Benzol. — Gibt beim Stehen mit der berechneten Menge sehr verd. Kalilauge p-Nitro-benzoesäure und sehr wenig p-Nitro-mandelsäure, beim Erwärmen mit Sodalösung p-Nitro-benzoesäure und p-Azoxybenzoylameisensäure $HO_2C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N_2O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2214).

3.5-Dinitro-acetophenon $C_8H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[3.5-Dinitro-benzoyl]-acetessigester beim Kochen mit 30—40%iger Schwefelsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 292; **69**, 468). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen (aus Alkohol). F: 82—84°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester, schwer in Äther.

Oxim $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Soda in Alkohol und etwas Wasser (BEREND,

HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 469). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 118°, schmilzt bei 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, heißem Ligroin, heißem Wasser.

4.ω-Dinitro-acetophenon $C_8H_6O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus seinem Dimethylacetal (s. u.) durch Verseifung mit konz. Salzsäure in Eisessiglösung (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 18). Aus seinem Oxim (s. u.) bei vorsichtigem Erhitzen mit 15%iger Schwefelsäure (WIELAND, *A.* **328**, 231). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Benzol + Essigester). F: 148—148,5° (TH., H.). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Eisessig, Toluol und Methylalkohol, leichter in Essigester (TH., H.). — Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in p-Nitro-benzoesäure und Nitromethan (TH., H.). Beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak entsteht p-Nitro-benzamid (TH., H.).

Dimethylacetal $C_{10}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 2,7 g β-Brom-4.β-dinitro-styrol unter Kühlung mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (3 Mol.-Gew. KOH), bis Lösung erfolgt ist, erwärmt vorsichtig, sobald sich das Kaliumsalz des Additionsproduktes auszuscheiden beginnt, kocht, nachdem sich die Hauptmenge KBr abgeschieden hat, 5 Minuten am Rückflußkühler, verdünnt dann mit Wasser und Eis und fällt mit Salzsäure (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 17). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 112,5°. Zersetzt sich über 200°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Benzol, leichter in Essigester, sehr wenig in hochsiedendem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in Kalilauge beim Erwärmen. — Bromwasser fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes das Dimethylacetal des ω-Brom-4.ω-dinitro-acetophenons.

Oxim $C_8H_7O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot NO_2){:}N \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Benzoesäure durch Spaltung der (bei Einw. nitroser Gase auf Benzalacetophenon entstehenden) Verbindung $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot C(OH)(C_6H_5)]_2O$ (Syst. No. 677a) mit Alkalien (WIELAND, *A.* **328**, 230). Ebenso aus 4-Nitro-5-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol (Syst. No. 4200) (W.). Ebenso aus dem Monoxim des Benzoyl-[4-nitro-benzoyl]-nitromethans $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 677a) (W.). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 141° (Zers.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in Benzol, kaum in Gasolin, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in wäßr. Alkali mit orangeroter Farbe, aus der Lösung aber nicht durch CO_2 fällbar. — Kaliumsalz. Zinnoberrote, beim Erhitzen verpuffende Nadeln. — Natriumsalz. Schwieriger löslich in Alkohol als das Kaliumsalz.

ω-Brom-4.ω-dinitro-acetophenon-dimethylacetal $C_{10}H_{11}O_6N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CHBr \cdot NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 1².1²-Dibrom-4.1²-dinitro-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 478) mit methylalkoh. Kali und fällt die mit Wasser versetzte filtrierte Lösung mit verd. Salzsäure (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 16). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 122,5—123°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Schwefelanalogon des Acetophenons und seine Derivate.

Monomolekulares Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Einleiten von HCl und trocknem H_2S in eine alkoh. Lösung von Acetophenon (BAUMANN, FROMM, *B.* **28**, 897). Bei raschem Destillieren von Tristhioacetophenon (Syst. No. 2952) (B., F., *B.* **28**, 898). Entsteht vielleicht beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester mit Schwefel auf 250—260° neben anderen Produkten (B., F., *B.* **30**, 116). — Blaues Öl von widerwärtigem Geruch. Nicht rein erhalten. — Sehr zersetzlich. Zerfällt bei mehrmaliger Destillation in Styrol, Äthylbenzol und H_2S. Geht mit alkoh. Salzsäure bei niederer Temperatur wieder in Tristhioacetophenon über. Gibt beim Erhitzen mit Wasser H_2S und Acetophenon.

Acetophenon-diäthylmercaptol, α.α-Bis-äthylthio-α-phenyl-äthan $C_{12}H_{18}S_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetophenon und 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan in Eisessig beim Einleiten von HCl (POSNER, *B.* **33**, 3166). — Farbloses Öl.

α.α-Bis-äthylsulfon-α-phenyl-äthan $C_{12}H_{18}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetophenon-diäthylmercaptol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (POSNER, *B.* **33**, 3166). Aus ω.ω-Bis-äthylsulfon-toluol, Methyljodid und Natriumäthylat (FROMM, *A.* **253**, 155). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120° (P.).

α.α-Bis-benzylsulfon-α-phenyl-äthan $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation des durch Kondensation von Acetophenon und Benzylmercaptan mit HCl entstehenden öligen Mercaptols mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2346). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 131—133°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol.

Methylphenylmethylen-bis-thioglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Thioglykolsäure und Acetophenon (BONGARTZ, *B.* **21**, 483). — Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°.

α.α-Bis-äthylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan $C_{12}H_{17}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von 3-Nitro-acetophenon und Äthylmercaptan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 2349). — Blättchen (aus Alkohol). F: 140—142°.

α.α-Bis-isoamylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan $C_{18}H_{29}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Durch Oxydation des aus 3-Nitro-acetophenon durch Kondensation mit Isoamylmercaptan entstehenden Produkts mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—133°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α.α-Bis-phenylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan $C_{20}H_{17}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation des aus 3-Nitro-acetophenon durch Kondensation mit Phenylmercaptan entstehenden Produktes mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—163°.

3-Nitro-acetophenon-dibenzylmercaptol, α.α-Bis-benzylthio-α-[3-nitro-phenyl]-äthan $C_{22}H_{21}O_2NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-acetophenon und Benzylmercaptan durch Kondensation mit HCl (P., *B.* **35**, 2349). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—84°. Fast unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform.

α.α-Bis-benzylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan $C_{22}H_{21}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von α.α-Bis-benzylthio-α-[3-nitro-phenyl]-äthan mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2350). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 128—130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Eisessig.

α.α-Bis-äthylsulfon-α-[4-nitro-phenyl]-äthan $C_{12}H_{17}O_6NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation des aus 4-Nitro-acetophenon durch Kondensation mit Äthylmercaptan entstehenden Produktes mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2350). — Schwach gelbliche Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 108—110°.

2. ***1²-Oxo-1-äthyl-benzol, Phenylacetaldehyd, α-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Äthylbenzol mit Kaliumpersulfat, neben α.α'-Dimethyl-dibenzyl (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 434). Beim Behandeln der Verbindung $C_8H_{10} + 2CrO_2Cl_2$ aus Äthylbenzol und Chromylchlorid mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 248). Bei der Spaltung von α-Phenyl-β-amylen mit Ozon (KLAGES, *B.* **40**, 1770). Man leitet die Dämpfe von β-Phenyl-äthylalkohol über fein verteiltes Kupfer bei 300° (MAILHE, *Ch. Z.* **32**, 230) oder über fein verteiltes Kupfer, das im luftverdünnten Raum auf 200—250° erhitzt wird (BOUVEAULT, *Bl.* [4] **3**, 123). Bei Einw. von $AgNO_3$ auf β-Jod-α-phenyl-äthylalkohol (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 529; TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 812; *A. ch.* [8] **10**, 348). Aus dem Methyläther oder dem Isoamyläther des β-Jod-α-phenyl-äthylalkohols mit Silbernitrat (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 813). Aus Alkyl-styryl-äthern durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, *C. r.* **138**, 288; *Bl.* [3] **31**, 526; STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1963). In kleiner Menge auch aus Phenyl-styryl-äther bei 2-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure (STOE., BIE.). Beim Kochen von Styrolenalkohol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 907) mit 20%iger Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **216**, 301). Aus Phenyläthylenoxyd (Syst. No. 2366) bei 200° in Gegenwart metallischer Katalysatoren (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **140**, 1596). Aus den Estern der N-Styryl-carbamidsäure mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). Beim Erhitzen von α-Oxy-hydrozimtsäure mit verd. Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *B.* **13**, 304). Aus β-Chlor-α-oxy-hydrozimtsäure beim Kochen mit Wasser (ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 152). Aus α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure (Syst. No. 1073) durch Kochen mit Natronlauge (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 182) oder Sodalösung (FORRER, *B.* **17**, 982). Bei der Destillation von Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot CH \!-\!\!-\! CH \cdot CO_2H$ (über O verbrückt) (Syst. No. 2576) mit Wasser (GLASER, *A.* **147**, 100; vgl. ERLENMEYER, *B.* **13**, 305). Entsteht in Form eines Ammoniakderivates (Öl, das bei 0° fest wird, löslich außer in Ligroin; gibt ein HCl-Salz), wenn man α-Amino-hydrozimtsäure in der Kälte in Wasser mit der äquimolekularen Menge NaOCl behandelt und die entstandene Lösung des Natriumsalzes $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCl) \cdot CO_2Na$ erwärmt; das Ammoniakderivat spaltet mit verd. Schwefelsäure Phenylacetaldehyd ab (LANGHELD, *B.* **42**, 392, 2369; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Beim Glühen von phenylessigsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* **119**, 254). Nach der GRIGNARDschen Methode aus Benzylmagnesiumhaloid und Ameisensäure (HOUBEN, *Ch. Z.* **29**, 667) oder Ameisensäuremethylester (BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309)

oder Orthoameisensäuretriäthylester (BODROUX, *C. r.* **138**, 94, 700; *Bl.* [3] **31**, 585; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 186) oder Ameisensäure-diäthylamid (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327). — *Darst.* Aus dem Lacton der α.β-Dioxy-hydrozimtsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot OH \\ O \text{---} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2510) durch Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Wasser (H. ERDMANN, D. R. P. 107229; *C.* **1900** I, 887). — Man übergießt 1 Mol.-Gew. α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure mit dem 5-fachen Gewicht Wasser und gibt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. NaOH in dem 3-fachen Gewicht Wasser hinzu. Das Gemisch erhitzt man, läßt eine Lösung von $^3/_4$ Mol.-Gew. H_2SO_4, die mit dem 3-fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, einfließen und destilliert den Aldehyd mit Wasserdampf ab (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 182).

Flüssig. Riecht ähnlich dem ω-Brom-styrol (ERLENMEYER, *B.* **13**, 306). Bleibt bei -10^0 flüssig (ÉTARD). Kp: 193—194° (ÉTARD); Kp_{23}: 96° (DRUDE, *B.* **30**, 950; Kp_{10}: 85° bis 86° (SEMMLER, *B.* **42**, 589). D^{20}: 1,0252; n_D^{20}: 1,53191 (SEMMLER). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 950. — Die Oxydation mit CrO_3 gibt Benzoesäure (ÉTARD). Gibt in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam unter zeitweiser Neutralisation mit Schwefelsäure β-Phenyl-äthylalkohol (RADZISZEWSKI, *B.* **9**, 373). Die Reduktion des Phenylacetaldehyds mit Zinkstaub und Eisessig ergibt das Acetat des β-Phenyl-äthylalkohols (v. SODEN, ROJAHN, *B.* **33**, 1723). Einw. von Salpetersäure auf Phenylacetaldehyd: FORRER, *B.* **17**, 984. Phenylacetaldehyd verbindet sich mit Natriumdisulfit (CANNIZZARO, *A.* **119**, 254). Läßt sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren in 2-Phenyl-naphthalin überführen (BREUER, ZINCKE, *B.* **11**, 1402; *A.* **226**, 49; Z., *A.* **216**, 303; *A.* **240**, 137; VOLHARD, *A.* **296**, 29; AUWERS, KEIL, *B.* **36**, 3910). Beim 36-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 190° entstehen 1.3.5-Triphenyl-benzol und 1.3-Diphenyl-cyclobutan, neben kleinen Mengen saurer Produkte (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1965). — Gibt mit wasserfreier Blausäure das Nitril der α-Oxy-hydrozimtsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 187). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid β-Acetoxy-styrol (Bd. VI, S. 564) (SEMMLER, *B.* **42**, 589). Beim Erhitzen von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure und Pyridin erhält man β-Benzal-propionsäure (Styrylessigsäure; Syst. No. 949) neben γ-Phenyl-crotonsäure (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 339; VORLÄNDER, STRUNCK, *A.* **345**, 244). Styrylessigsäure entsteht ferner, wenn man Phenylacetaldehyd in Gegenwart von Eisessig mit Malonsäure (VOR., ST.) oder Malonester (FI.) kondensiert. Bei der Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonester in Gegenwart von Diäthylamin bildet sich ein Ester, aus dem durch Verseifung mit alkoh.-wäßr. Kali und Kohlensäureabspaltung β-Benzyl-glutarsäure entsteht (VOR., ST.). Phenylacetaldehyd kondensiert sich mit Natriumcyanessigester in Alkohol zu Styryl-cyan-essigester und β-Benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 482).

Nach subcutaner Injektion von Phenylacetaldehyd fand sich bei Hunden im Harn Phenacetursäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (DAKIN, *C.* **1909** II, 641).

Phenylacetaldehyd findet seines hyazinthenähnlichen Geruchs wegen als Riechstoff Verwendung (HESSE in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 620).

Phenylacetaldehyd-dimethylacetal $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen von Phenylacetaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1990). — Öl von aromatischem Geruch. D^{18}: 1,0042. Kp_{754}: 219—221° (korr.).

Phenylacetaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Orthoameisensäuretriäthylester und Benzylmagnesiumchlorid (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188). — Flüssig. Kp: 245—246°.

Phenylacetaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_8H_9O_4SNa = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (CANNIZZARO, *A.* **119**, 254; ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 248). Enthält nach RADZISZEWSKI (*B.* **9**, 373) 1 H_2O.

[β-Phenyl-äthyliden]-carbamidsäure-methylester bezw. Styryl-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus acyl-zimthydroxamsauren Salzen (Syst. No. 948) durch Kochen mit Methylalkohol (THIELE, PICKARD, *A.* **309**, 197). Aus Zimtsäureamid (Syst. No. 948) in Methylalkohol durch Einw. von alkal. Alkalihypochlorit (WEERMAN, D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096). Aus Styrylcarbonimid (Syst. No. 1709) und Methylalkohol (FORSTER, *Soc.* **95**, 438). — Tafeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 126° (F.), 115° (TH., P.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, löslich in Chloroform, Methylalkohol, Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in siedendem Petroläther (F.).

[β-Phenyl-äthyliden]-carbamidsäure-äthylester bezw. Styryl-carbamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus acyl-zimthydroxamsauren Salzen (Syst. No. 948) durch Kochen mit Alkohol (THIELE,

PICKARD, *A.* **309**, 196). Aus Styrylcarbonimid und Äthylalkohol (FORSTER, *Soc.* **95**, 438). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). F: 89° (TH., P.), 87° (F.). Destilliert mit Wasserdampf farblos über (TH., P.). In organischen Mitteln außer Ligroin leicht löslich, in Wasser schwer löslich (TH., P.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (F.). Zersetzt sich an feuchter Luft (TH., P.). Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali entstehen Ammoniak und Phenylacetaldehyd (TH., P.).

Phenylacetaldehyd-oxim, Phenylacetaldoxim $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd in Alkohol mit überschüssiger neutraler Hydroxylaminlösung bei 24-stdg. Stehen (DOLLFUS, *B.* **25**, 1917). Durch Reduktion des ω-Nitro-styrols mit Aluminiumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **134**, 1147; *Bl.* [3] **29**, 520). — Spieße (aus Äther oder Petroläther). F: 103° (B., W.; HARRIES, DE OSA, *B.* **37**, 843). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D.). — Gibt bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid Benzylcyanid (D.). Kondensiert sich mit Isatin in konz. Kalilauge zu 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (HÜBNER, *B.* **39**, 983).

Phenylacetaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (AUWERS, KEIL, *B.* **36**, 3911). Durch Reduktion von Phenylacetiminoäthyläther in Gegenwart von Semicarbazid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HENLE, *B.* **38**, 1366). — Prismen (aus verd. Alkohol), Krystallpulver (aus Essigester). F: 156° (H.), 153° (A., K.). Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig und Aceton, leicht in heißem Wasser unter geringer Zersetzung, schwer in kaltem Essigester, Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig in heißem Ligroin und Gasolin (H.).

Phenyl-dichloracetaldehyd-hydrochlorid, $\alpha.\beta.\beta$-Trichlor-β-phenyl-äthylalkohol $C_8H_7OCl_3 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim allmählichen Eintragen von 4 Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 Tln. Chloral und 100 Tln. Benzol; man gibt zum Produkt Wasser, destilliert die abgehobene Benzolschicht erst aus dem Wasserbade und dann im Vakuum (COMBES, *Bl.* [2] **41**, 382; *A. ch.* [6] **12**, 271; vgl. dagegen DINESMANN, *C. r.* **141**, 201). — Siedet im Vakuum unzersetzt bei 175—185° (C.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (C.). Bei der Oxydation entsteht Phenyldichloressigsäure (C.). Kalte Kalilauge entzieht HCl, ohne den Phenyl-dichloracetaldehyd anzugreifen; beim Erwärmen mit Kali wird aber Benzaldehyd gebildet (C.).

Phenyl-[$\alpha.\beta$-dibrom-β-phenyl-äthyl]-äther, β-Phenoxy-styrol-dibromid $C_{14}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenoxy-styrol (Bd. VI, S. 564) und Brom in Äther bei —15° (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1964). — Krystalle. F: 91°. — Geht unter Abspaltung von HBr leicht in β-Brom-β-phenoxy-styrol (S. 348) über.

{β-[2-Nitro-phenyl]-äthyliden}-carbamidsäure-methylester bezw. [2-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-zimtsäure-amid in methylalkoholischer Lösung durch Einw. von alkal. Alkalihypochloritlösung (WEERMAN, D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. In Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig leicht löslich, in heißem Wasser schwer löslich. — Durch Reduktion und nachfolgende Einw. von Alkali entsteht Indol.

4-Nitro-phenylacetaldehyd $C_8H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen des Bariumsalzes der β-Chlor-4-nitro-α-oxy-hydrozimtsäure mit Wasser (LIPP, *B.* **19**, 2647). — Nadeln. F: 85—86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

3. ***1-Äthyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-äthyliden-benzol-dihydrid-(1.4), p-Benzochinon-methylmethid*** („Äthylidenchinon") $C_8H_8O = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C:CH\cdot CH_3$.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-1-äthyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5-Tribrom-p-benzochinon-[dibrommethyl-methid]-(1) $C_8H_3OBr_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CBr}>C:CH\cdot CHBr_2$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 474) analog dem 2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-1-äthyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (s. S. 295) (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 216). — Intensiv gelbes, körniges Pulver. Sintert gegen 100°, schmilzt gegen 180° unter Rotfärbung. Löslich in Chloroform und Äther mit gelber Farbe. Ist in Benzin löslich. — Daneben entsteht eine in Benzin unlösliche, chinonartige, polymere (?) Verbindung [gelbes Pulver; sintert gegen 100°, schmilzt bei 140° trübe zusammen; die Schmelze wird bei 170° klar].

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-1-äthyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-p-benzochinon-[dibrommethyl-methid]-(1) $C_8H_2OBr_8 = OC<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C:CH\cdot CHBr_2$. *B.* 5 g 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol (Bd. VI, S. 474) werden in 25 ccm wasserfreiem Äther gelöst, mit 100 ccm Benzin versetzt und mit 50 ccm 10%iger Natriumacetatlösung geschüttelt, bis eine abgegossene Probe der Benzinlösung beim Schütteln mit Natriumacetatlösung keinen Niederschlag mehr abscheidet (ZINCKE, SIEBERT, REINBACH, *A.* **322**, 212). — Intensiv gelbes, anscheinend krystallinisches Pulver. Sintert gegen 180° unter Dunkelfärbung, schmilzt bei 230—235°. Unlöslich in Benzin. — Addiert HBr unter Rückbildung von 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol, Wasser (bei Behandlung mit wäßr. Aceton) unter Bildung von 2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-4.1¹-dioxy-1-äthyl-benzol, Methylalkohol usw. — Geht bei längerer Einw. von wasserhaltigem Äther bezw. beim Erwärmen mit Benzol oder Chloroform in chinonartige, polymere (?) Verbindungen über, von denen die eine in Äther löslich, die andere darin unlöslich ist. Die ätherlösliche Verbindung [weiße, pulverige Masse; sintert bei 150—155°, schmilzt gegen 165°; löslich in Äther, Chloroform, Benzol, *unlöslich in Benzin*] *entsteht leichter* beim Schütteln der äther. Lösung des 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-äthyl-benzols mit wäßriger Natriumacetatlösung. Die ätherunlösliche Verbindung [F: oberhalb 200° (Zers.)] wird durch Schütteln der Heptabrom-Verbindung in wasserfreiem Äther mit wasserfreiem Natriumacetat erhalten.

4. ***1¹-Oxo-1.2-dimethyl-benzol, o-Methyl-benzaldehyd, o-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Stellungsbezeichnung in den von „o-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus o-Xylol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (FOURNIER, *C. r.* **133**, 635; GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960; LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 263), mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (L., P., *Soc.* **91**, 263), auf elektrochemischem Wege (L., P., *C.* **1905** I, 359; *Soc.* **91**, 263). Durch Behandlung der aus o-Xylol erhältlichen Verbindung $C_8H_{10}O_4Cl_4Cr_2$ (s. u.) mit Wasser in Gegenwart von schwefliger Säure (BORNEMANN, *B.* **17**, 1467; L., P., *Soc.* **91**, 263). Beim Kochen von ω-Chlor-o-xylol mit Bleinitratlösung (RAYMAN, *Bl.* [2] **27**, 498). Aus dem o-Tolylcarbinol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (FOURNIER, *C. r.* **137**, 717). Ein Gemisch von 22 g Ameisensäureäthylester und 50 g absol. Äther wird auf —50° abgekühlt und mit o-Tolylmagnesiumbromid (aus 17,1 g o-Brom-toluol, 2,4 g Magnesium und 40 g Äther) versetzt; das Reaktionsprodukt wird sofort durch Eis und konz. Salzsäure zersetzt (GATTERMANN, MAFFEZOLI, *B.* **36**, 4152). Man setzt o-Tolylmagnesiumbromid in Äther mit Äthoxymethylenanilin um und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275). — Flüssig. Riecht wie Bittermandelöl (B.). Kp: 199—200° (B.); 197° (korr.); Kp_{20}: 90° (F., *C. r.* **137**, 717). — Gibt beim Erwärmen mit KCN in 66%igem Alkohol o-Toluoin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). Oxydiert sich an der Luft zu o-Toluylsäure (B.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam o-Tolyl-carbinol (RAYMAN). Bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung entstehen o-Xylol, o-Tolylcarbinol, die beiden stereoisomeren 2.2′-Dimethyl-hydrobenzoine und 2.2′-Dimethyl-stilben (L., *Soc.* **91**, 757). Gibt mit Hydrazin ein bei 97° schmelzendes Hydrazon (F., *C. r.* **137**, 717). Liefert mit Phosphorsäure keine additionelle Verbindung (Unterschied von p-Toluylaldehyd) (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135).

(Formel: Benzolring mit Stellungen 1–6; 1: ·CHO, 2: ·CH_3)

Verbindung $C_8H_{10}O_4Cl_4Cr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus o-Xylol und 2 Mol.-Gew. CrO_2Cl_2 in CS_2 (BORNEMANN, *B.* **17**, 1464, 1467). — Gibt mit Wasser o-Toluylaldehyd.

o-Toluyl-syn-aldoxim $C_8H_9ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Toluol, Knallquecksilber und einem Gemisch von $AlCl_3$, $AlCl_3\cdot 6H_2O$ und $Al(OH)_3$, neben dem p-Toluyl-syn-aldoxim und Tolunitrilen (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 325). — Wird durch Behandlung der alkal. Lösung mit Wasserdampf in die anti-Form umgelagert.

o-Toluyl-anti-aldoxim $C_8H_9ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus o-Toluylaldehyd, gelöst in Alkohol, mit alkal. Hydroxylaminlösung (DOLLFUS, *B.* **25**, 1921). Aus der syn-Verbindung durch Behandlung der alkal. Lösung mit Wasserdampf (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 325). — Nadeln (aus tiefsiedendem Ligroin). F: 49° (SCH., K.), 48—49° (D.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Ligroin (D.). — Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581.

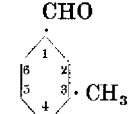
Acetat des o-Toluyl-anti-aldoxims $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluyl-anti-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1922). — Krystalle (aus Äther). F: 55—56°.

o-Toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Amylalkohol). F: 212° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 373), 209° (FOURNIER, *C. r.* **137**, 717), 196° (LAW, PERKIN, *C.* **1905** I, 359). Schwer löslich in den meisten Mitteln (L., P.).

4-Chlor-2-methyl-benzaldehyd, 4-Chlor-o-toluylaldehyd $C_8H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) mit PCl_5 und mehrstündiges Erhitzen des im Vakuum fraktionierten Produktes mit viel Wasser auf 160—180° (AUWERS, KEIL, *B.* **38**, 1695). — Krystalle. Kp: 228°. D_{17}^{17}: 1,277.

Semicarbazon $C_9H_{10}ON_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 224°; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform (AU., K.).

5. ***1¹-Oxo-1.3-dimethyl-benzol, m-Methyl-benzaldehyd, m-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Stellungsbezeichnung in den von „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus m-Xylol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960), mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 263), mit Kaliumpersulfat (neben 3.3′-Dimethyl-dibenzyl) (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* **32**, 2533) oder Ammoniumpersulfat und H_2SO_4 (unter Zusatz von etwas Silbersulfat) (LAW, P., *Soc.* **91**, 263) oder auf elektrochemischem Wege (LAW, P., *C.* **1905** I, 359; *Soc.* **91**, 263). Durch Behandlung der aus m-Xylol erhältlichen Verbindung $C_8H_{10}O_4Cl_4Cr_2$ (s. u.) mit Wasser in Gegenwart von schwefliger Säure (BORNEMANN, *B.* **17**, 1464; vgl. ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 245; LAW, P., *Soc.* **91**, 263). Aus ω-Chlor-m-xylol durch Kochen mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* [2] **26**, 44; vgl. LAUTH, GRIMAUX, *Bl.* [2] **7**, 233). Aus m-Tolubenzylalkohol mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (SOMMER, *B.* **33**, 1078). — Flüssig. Riecht wie Bittermandelöl (GU.). Kp: 199°. D^0: 1,037; D^{22}: 1,024 (GU.). — Oxydiert sich an der Luft schnell zu m-Toluylsäure (GU.). Wird von HNO_3 zu Isophthalsäure oxydiert (GU.). Liefert bei der elektrochemischen Reduktion in saurer Lösung m-Xylol, m-Tolubenzylalkohol und 3.3′-Dimethyl-stilben (LAW, *Soc.* **91**, 756). Reagiert nicht mit Phosphorsäure unter Bildung einer additionellen Verbindung (Unterschied von p-Toluylaldehyd) (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Kondensiert sich mit α- sowie mit γ-Picolin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 240—260° zu 2- bezw. 4-[3-Methyl-styryl]-pyridin (FREUND, *B.* **39**, 2834). Über Triphenylmethanfarbstoffe aus m-Toluylaldehyd vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 73303; *Frdl.* **3**, 162.



Verbindung $C_8H_{10}O_4Cl_4Cr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus m-Xylol und 2 Mol.-Gew. CrO_2Cl_2 in CS_2 (ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 244; BORNEMANN, *B.* **17**, 1465). — Brauner krystallinischer Niederschlag. — Gibt mit Wasser m-Toluylaldehyd (É.; B.). Zerfällt bei 200—210° in HCl und die Verbindung $C_8H_8O_4Cr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CrO_2Cl)_2$ (É.), die ebenfalls mit Wasser m-Toluylaldehyd gibt (B.).

m-Toluylaldoxim $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581.

m-Toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus m-Toluylaldehyd, gelöst in Alkohol, mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat, gelöst in Wasser (SOMMER, *B.* **33**, 1078). — Nadeln; Platten (aus Amylalkohol). F: 216° (S.), 203° (LAW, PERKIN, *C.* **1905** I, 359). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Benzol (L., P.), unlöslich in Wasser (S.).

2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd, 2-Nitro-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Bei der Nitrierung des m-Toluylaldehyds mit Salpeterschwefelsäure erhält man neben anderen Produkten 2- und 6-Nitro-m-toluylaldehyd. Das Nitrierungsprodukt wird im Vakuum fraktioniert. Die ersten zwei Drittel des unter 2 mm Druck bei 135—145° übergegangenen Destillats lassen bei 0° den 6-Nitro-m-toluylaldehyd (s. u.) auskrystallisieren, das letzte Drittel bei gleicher Behandlung den 2-Nitro-m-toluylaldehyd (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 113604; *C.* **1900** II, 751; vgl. BORNEMANN, *B.* **17**, 1473; Höchster Farbw., D. R. P. 21683; *Frdl.* **1**, 142). — Gelbe Nadeln. F: 44° (G., M. & C.). — Gibt mit Aceton und Natronlauge 7.7′-Dimethyl-indigo (G., M. & C.; vgl. HEUMANN, *B.* **24**, 979). — Das Ammoniakderivat schmilzt bei 140°, das Oxim bei 104—105° (G., M. & C.).

6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd, 6-Nitro-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus m-Toluylaldehyd durch Nitrierung, neben 2-Nitro-m-toluylaldehyd (s. o.) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 113604; *C.* **1900** II, 751; vgl. BORNEMANN, *B.* **17**, 1473; Höchster Farbw., D. R. P. 21683; *Frdl.* **1**, 142). Bei der Oxydation von [6-Nitro-

3-methyl-phenyl]-brenztraubensäure mit Chromsäuregemisch (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 391). — Nadeln (aus Wasser). Riecht angenehm. F: 61° (R., SCH.), 64° (G., M. & C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform (R., SCH.). — Gibt mit Aceton und Natronlauge 5.5'-Dimethyl-indigo (G., M. & C.). — Das Ammoniakderivat schmilzt bei 93°, das Oxim bei 134—135° (G., M. & C.).

2.x- oder 6.x-Dinitro-3-methyl-benzaldehyd, 2.x- oder 6.x-Dinitro-m-toluylaldehyd $C_8H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. KNO_3 in konz. Schwefelsäure und Erwärmen des Gemisches auf 80—90° (BORNEMANN, *B.* **17**, 1473). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—112°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol, schwieriger in siedendem Wasser und kaltem Alkohol. — Gibt mit Aceton und Natronlauge Indigoreaktion.

Trimolekulare Thio-m-toluylaldehyde $C_{24}H_{24}S_3 = $ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot S$ / S / $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot S$ $\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 2952.

6. ***1'-Oxo-1.4-dimethyl-benzol, p-Methyl-benzaldehyd, p-Toluylaldehyd*** $C_8H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Stellungsbezeichnung in den von „p-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen: $CH_3 \cdot \langle {}^{4}\,{}^{3\;2}_{5\;6}\,{}^{1} \rangle \cdot CHO$. — *B.* Durch Einw. von CO + HCl auf Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und CuCl (GATTERMANN, KOCH, *B.* **30**, 1623; GATTERMANN, *A.* **347**, 352; BAYER & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898** II, 951), oder bei Gegenwart von $AlBr_3$ und CuBr (REFORMATSKI, Ж. **33**, 157; *C.* **1901** I, 1226). Aus Toluol durch Einw. von Blausäure + HCl bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Aus Toluol, $AlCl_3$ und Nickelcarbonyl bei gewöhnlicher Temperatur (DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 216). Aus Orthoameisensäureäthylester mit p-Tolylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Äther (BODROUX, *C. r.* **138**, 94, 700; *Bl.* [3] **31**, 585). Aus p-Xylol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 101221; *C.* **1899** I, 960; LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 262), mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 262), mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Silbersulfat (LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 262) oder auf elektrochemischem Wege (LAW, PERKIN, *C.* **1905** I, 359; *Soc.* **91**, 263). Aus p-Xylol durch Zersetzung seiner Verbindung mit Chromylchlorid durch Wasser in Gegenwart von schwefliger Säure (BORNEMANN, *B.* **17**, 1467; LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 262). Durch Kochen von p-Xylylazid (Bd. V, S. 389) mit Salzsäure, neben anderen Produkten (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **35**, 3231). Durch Oxydation von p-Äthyl-toluol mit Chromylchlorid, neben anderen Produkten (AUWERS, *B.* **39**, 3759). Aus p-Tolylglyoxylsäure durch Erhitzen mit Anilin und Spaltung des entstandenen Phenylimids $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ mit kochender verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1543; *Bl.* [3] **17**, 367). Durch Glühen von p-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* **124**, 254). — *Darst.* Man leitet ein Gemisch von CO und HCl durch ein Gemisch von 30 g Toluol, 45 g frisch dargestelltem $AlCl_3$ und 4 g reinem Kupferchlorür bei 20—25° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis; Ausbeute: 20—22 g Aldehyd (GATTERMANN, KOCH, *B.* **30**, 1623).

Flüssig. Riecht pfefferähnlich (CANNIZZARO, *A.* **124**, 254). Kp: 204° (CA.), 204—205° (BORNEMANN). D^{12}: 1,072; n_D^{17}: 1,5484 (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1286). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325. — p-Toluylaldehyd gibt beim Erwärmen mit KCN in verd. Alkohol 4.4'-Dimethyl-benzoin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (STIERLIN, *B.* **22**, 380; EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689; GATTERMANN, *A.* **347**, 364) und p-Toluylsäure (E., AH.). Oxydiert sich rasch an der Luft zu p-Toluylsäure (CA.). Gibt mit alkoh. Kali p-Toluylsäure und p-Tolubenzylalkohol (CA.). Liefert bei der elektrochemischen Reduktion in alkal. Lösung die beiden stereoisomeren *α.β*-Dioxy-*α.β*-di-p-tolyl-äthane (Bd. VI, S. 1014); bei der elektrochemischen Reduktion in saurer Lösung entstehen die beiden *α.β*-Dioxy-*α.β*-di-p-tolyl-äthane, p-Tolubenzylalkohol, 4.4'-Dimethyl-stilben und Toluol (LAW, *Soc.* **91**, 750, 756). p-Toluylaldehyd gibt bei der Nitrierung 3-Nitro-p-toluylaldehyd und 3.5-Dinitro-p-toluylaldehyd (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1288; GATTERMANN, *A.* **347**, 354, 356). Beim Erwärmen von p-Toluylaldehyd mit PCl_5 entsteht p-Methylbenzalchlorid (GATTERMANN, *A.* **347**, 353). Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf p-Toluylaldehyd, gelöst in wenig Alkohol, bei 0° entsteht Bis-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-amin, das bei —20° zum Auskrystallisieren gebracht wird (FRANCIS, *B.* **42**, 2218). Läßt man aber p-Toluylaldehyd 24 Stdn. mit absol.-alkoh. Ammoniak im Eisschrank stehen, so bildet sich Hydro-p-toluylamid (S. 298) (GATTERMANN, *A.* **347**, 365). Dieselbe Verbindung erhält man beim Schütteln von p-Toluylaldehyd mit wäßr. Ammoniak (FÜRTH, *M.* **27**, 841). p-Toluylaldehyd liefert beim Erhitzen mit Stickstoffsulfid 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin (FRANCIS,

DAVIS, *Soc.* **85**, 263). Bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallisierte Verbindung (CANNIZZARO; HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1286). Gibt mit Orthophosphorsäure eine Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO + H_3PO_4$ (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Verbindet sich auch mit Monomethylphosphat zu der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO + (HO)_2PO\cdot O\cdot CH_3$ (RAIKOW, SCHTARBANOW). Die Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Aceton führt zu p-Methyl-benzalaceton (S. 374) (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2282; GATTERMANN, *A.* **347**, 361). Durch Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man p-Methyl-zimtsäure (Syst. No. 949) (KRÖBER, *B.* **23**, 1033; HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1289). Durch Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Essigester mittels Natriums entsteht p-Methyl-zimtsäure-ester (GATTERMANN, *A.* **347**, 357). Die Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Teraconsäureester (durch Natriumäthylat) führt zu $\alpha.\alpha$-Dimethyl-δ-p-tolyl-fulgensäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (STOBBE, *B.* **38**, 3894). p-Toluylaldehyd kondensiert sich mit Dimethylanilin bei Gegenwart von $ZnCl_2$ zu 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan (Syst. No. 1791) (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1287). Liefert beim Erhitzen mit 2.4-Dimethyl-pyridin und $ZnCl_2$ auf 180—190° 4-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-pyridin und 4-Methyl-2-[β-oxy-β-p-tolyl-äthyl]-pyridin (LANGER, *B.* **38**, 3706, 3708). Gibt beim Erhitzen mit 2-Methyl-5-äthyl-pyridin zweckmäßig unter Zusatz von $ZnCl_2$ 5-Äthyl-2-[4-methyl-styryl]-pyridin (LANGER, *B.* **38**, 3704). Reagiert mit 2-Methyl-chinolin bei 150—160° unter Bildung von 2-[4-Methyl-styryl]-chinolin (v. GRABSKI, *B.* **35**, 1957). Kondensiert sich mit 5- sowie mit 8-Nitro-2-methyl-chinolin beim Erhitzen unter Zusatz von $ZnCl_2$ auf ca. 160° zu 5- bezw. 8-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin (A. SCHMIDT, *B.* **38**, 3717). Reagiert mit 2.5-Dimethyl-pyrazin und etwas $ZnCl_2$ bei 170° unter Bildung von 2.5-Bis-[4-methyl-styryl]-pyrazin (FRANKE, *B.* **38**, 3726).

Verbindung von p-Toluylaldehyd mit Phosphorsäure $C_8H_8O + H_3PO_4$. Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). — Verbindung mit Monomethylphosphat $C_8H_8O + (HO)_2PO\cdot O\cdot CH_3$. Farblose Prismen (R., SCH.).

Verbindung $C_{12}H_{18}O_2Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot MgBr$ (?). *B.* Aus Diäthyl-brommagnesium-oxoniumbromid (Bd. I, S. 322) und p-Toluylaldehyd (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3265). — Weißes Pulver. Beginnt bei 105—107° zu sintern und schmilzt bei 120—122°.

Verbindung $C_{14}H_{22}O_2Br_2Mg = (C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot Mg\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (?). *B.* Durch Lösen von Magnesium in Äthylenbromid bei Gegenwart von Äther und etwas Oxalester und Zufügen von p-Toluylaldehyd (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3263; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 92). — Weißes Pulver. F: 117° (A., ST.).

4-Methyl-benzaldiacetat $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Essigsäureanhydrid durch 3—4-stdg. Erhitzen auf 150—180° (CLAUSSNER, *B.* **38**, 2861). Durch Oxydation von p-Xylol mit Chromsäure und Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure bei —2° bis —10° (C.). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 69°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

p-Toluylaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_8H_9O_4SNa = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1286).

Verbindungen von p-Toluylaldehyd mit Phosphorsäure und mit Monomethylphosphat s. o.

Bis-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-amin, „p-Toluylaldehyd-ammoniak" $C_{16}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf p-Toluylaldehyd, gelöst in wenig Alkohol, bei 0° und Abkühlen des Reaktionsproduktes auf —20° (FRANCIS, *B.* **42**, 2218). — Krystalle. F: 43—44°. Verändert sich rasch unter Bildung von Hydro-p-toluylamid.

Hydro-p-toluylamid $C_{24}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Schütteln von p-Toluylaldehyd mit überschüssigem wäßr. Ammoniak (FÜRTH, *M.* **27**, 841). Durch 24-stdg. Stehenlassen von p-Toluylaldehyd mit absol.-alkoh. Ammoniak im Eisschrank (GATTERMANN, *A.* **347**, 365). Aus Bis-[α-oxy-4-methyl-benzyl]-amin (s. o.) bei freiwilliger Zersetzung (FRANCIS, *B.* **42**, 2218). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 95° (FR.), 92° (G.), 91° (FÜ.). Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Äther, Benzol (FÜ.). — Liefert beim Erhitzen auf 130—140° 2.4.5-Tri-p-tolyl-glyoxalin-dihydrid-(4.5), beim Erhitzen bis zum Aufhören der Reaktion 2.4.5-Tri-p-tolyl-glyoxalin, polymeres p-Tolunitril und 4.4'-Dimethyl-stilben (G.). Gibt mit m-Nitro-benzaldehyd 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH)_3N_2$ (FÜ.).

p-Toluyl-syn-aldoxim $C_8H_9ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \Vert \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Neben o-Toluyl-syn-aldoxim

und Tolunitrilen durch Einw. von Knallquecksilber und einem Gemisch von $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und $Al(OH)_3$ auf Toluol (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 324). Aus p-Toluyl-anti-aldoxim durch Einw. von HCl auf die äther. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 523). — F: 108—110° (H.). — Wird durch Behandlung der alkal. Lösung mit Wasserdampf in die Antiform umgelagert (SCH., K.). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581.

p-Toluyl-anti-aldoxim $C_8H_9ON = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd bei mehrstündigem Stehen mit alkal. Hydroxylaminlösung unter Zusatz von Alkohol (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 510, 523). Aus p-Toluyl-syn-aldoxim durch Behandlung der alkal. Lösung mit Wasserdampf (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 324). — F: 79—80° (H.). — Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Liefert bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. N_2O_4 p-Tolyl-dinitromethan neben p-Toluylaldehyd, „p-Toluylaldoximperoxyd" (Syst. No. 4194) (vgl. SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40) und Di-p-tolyl-furoxan (Syst. No. 4629) (PONZIO, *R. A. L.* [5] **15** II, 122; *G.* **36** II, 591; vgl. auch TSCHUGAJEW, SPIRO, *B.* **41**, 2220).

Acetat des p-Toluyl-syn-aldoxims $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluyl-syn-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 511, 523). — F: 85°.

N-Carbaminyl-iso-p-toluylaldoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{\frown} N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N({:}O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

„p-Toluylaldoximperoxyd" $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{\frown} N \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N({:}O) \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

p-Tolyl-isonitromethan $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}NO_2H$ s. Bd. V S. 387.

4-Methyl-benzalhydrazin, p-Toluylaldehyd-hydrazon $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Bis-[4-methyl-benzal]-hydrazin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3238). — Krystallinische Masse. F: 56°. Kp_{12}: 148°. — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallinisches Pulver. F: 175—176°.

Benzal-[4-methyl-benzal]-hydrazin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd-hydrazon und Benzaldehyd (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3238). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Bis-[4-methyl-benzal]-hydrazin, p-Toluyl-aldazin $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Hydrazin in wäßr. Lösung (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1286). Durch Oxydation von symm. Bis-[4-methyl-benzyl]-hydrazin mit HgO (CURTIUS, PROFFE, *J. pr.* [2] **62**, 105). — Gelbe Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 158° (GATTERMANN, *A.* **347**, 353), 154—155° (H., BI.), 154° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 368). — Gibt bei der Destillation 4.4'-Dimethyl-stilben (BO.).

p-Toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Amylalkohol). F: 215° (Zers.) (FOURNIER, *C. r.* **137**, 717; LAW, PERKIN, *C.* **1905** I, 359), 234° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 373). Schwer löslich in Äther und Benzol (B., C.).

Thiokohlensäure-bis-[4-methyl-benzalhydrazid], Bis-[4-methyl-benzal]-thiocarbohydrazid $C_{17}H_{18}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiocarbohydrazid und p-Toluylaldehyd (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1100). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther.

3-Nitroso-4-methyl-benzaldehyd, 3-Nitroso-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot CHO$. *B.* Aus N-[2-Methyl-5-formyl-phenyl]-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) durch Oxydation mit $FeCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **347**, 355). — Silberweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Gibt eine grüne Schmelze.

2-Nitro-4-methyl-benzaldoxim, 2-Nitro-p-toluylaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Aus Nitro-p-xylol durch Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 107095; *C.* **1900** I, 886). — Nädelchen (aus Benzol und Ligroin). F: 128°.

3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd, 3-Nitro-p-toluylaldehyd $C_8H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von 1 Mol.-Gew. p-Toluylaldehyd mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. KNO_3 in überschüssiger Schwefelsäure bei 0° bis +10° (GATTERMANN, *A.* **347**, 354; HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 1288) oder mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (H., B.).

— Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 48—49° (G.), 43—44° (H., B.). Reichlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol (H., B.). — Liefert bei der Oxydation 3-Nitro-p-toluylsäure (G.). Kann elektrolytisch zu N-[2-Methyl-5-formyl-phenyl]-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) reduziert werden (G.).

3-Nitro-4-methyl-benzaldiacetat $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Auflösen von 3-Nitro-p-toluylaldehyd in Essigsäureanhydrid (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2286). — Tafeln (aus Äther-Ligroin). F: 98—98,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure über.

Bis-[3-nitro-4-methyl-benzal]-hydrazin $C_{16}H_{14}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot N \cdot CH:C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-p-toluylaldehyd und Hydrazin (H., B., *B.* **32**, 1288). — Lichtgelbes krystallinisches Pulver. F: 184—185°. Schwer löslich in den meisten organischen Solvenzien.

3.5-Dinitro-4-methyl-benzaldehyd, 3.5-Dinitro-p-toluylaldehyd $C_8H_6O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von 10 g p-Toluylaldehyd mit einem Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 100 g konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *A.* **347**, 356). Aus 3.5-Dinitro-4-methyl-benzalchlorid (Bd. V, S. 388) und rauchender Schwefelsäure (G.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol, Essigsäure oder Aceton). F: 109°. Schwer löslich in kaltem Äther.

Trimere Thio-p-toluylaldehyde $C_{24}H_{24}S_3 = $ $CH_3 \cdot C_6H_4 - CH \cdot S$ / S / $CH_3 \cdot C_6H_4 - CH \cdot S$ $> CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 2952.

7. ***ω-Methyl-ω-formyl-fulven*** $C_8H_8O = $ $HC:CH$ / $HC:CH$ $> C:C <$ CH_3 / CHO.

Oxim, ω-Methyl-ω-oximinomethyl-fulven $C_8H_9ON = C_7H_7 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man gibt 8,9 g Isonitrosoaceton und 7 g Cyclopentadien (Bd. V, S. 112) gelöst in wenig Alkohol, zu alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 8 g Natrium und 160 ccm Alkohol) (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 8). — Rotbraune Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). Besitzt einen an Kiefernnadeln erinnernden Geruch. F: 87°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in warmer verd. Schwefelsäure. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-propyl-benzol, Propionylbenzol, Äthyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-propan, Propiophenon*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $2C_9H_8 + 3HgO + 3HgCl_2$, die aus α-Phenyl-allylen (Bd. V, S. 514) und wäßr. $HgCl_2$ entsteht, mit Salzsäure (KÖRNER, *B.* **21**, 277). Aus 1¹-Nitro-1-propyl-benzol mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **25**, 536; *C.* **1894** I, 465). Aus dem Kaliumsalz des aci-1¹-Nitro-1-propyl-benzols bei Behandlung mit KNO_2 + kalter verd. Schwefelsäure (KONOWALOW, Ж. **25**, 534). Bei der Oxydation von Äthyl-phenyl-carbinol mit Chromsäuregemisch (WAGNER, Ж. **16**, 325; *B.* **17** Ref., 317). Durch Erhitzen von Vinyl-phenyl-carbinol mit alkoh. Kali (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1209 Anm.). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf α-Brom-propiophenon, neben anderen Produkten (KOHLER, *Am.* **41**, 427). Bei der Destillation von salzsaurem Ephedrin und salzsaurem Pseudoephedrin (Syst. No. 1855) im Kohlendioxydstrom (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 148). Neben anderen Produkten bei der Destillation der aus Methylephedrinmethyljodid und Ag_2O entstehenden Base (E. SCHMIDT, *Ar.* **249**, 307). Durch Oxydation des γ-Phenyl-β-amylens (Bd. V, S. 498) (KLAGES, *B.* **36**, 3693). Beim Kochen von β-Benzoyl-crotonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ mit Barytwasser (v. PECHMANN, *B.* **15**, 891). — Durch Erhitzen von Acetophenon mit Methyljodid und gepulvertem Kali auf 100°, neben Isopropyl-phenyl-keton (NEF, *A.* **310**, 318). Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Äthyljodid und Benzoylchlorid (v. BECHI, *B.* **12**, 463). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Zinkdiäthyl in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (FREUND, *A.* **118**, 20; KALLE, *A.* **119**, 166). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Äthylzinkjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (MICHAEL, *Am.* **25**, 423). Durch Einw. von Benzamid auf Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). Durch Einw. von Äthyl-

magnesiumjodid auf Benzonitril in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Blaise, *C. r.* **133**, 1217). Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (Barry, *B.* **6**, 1007). — *Darst.* Man tröpfelt allmählich ein Gemisch aus 5 Tln. Propionylchlorid und 6 Tln. Benzol auf 5 Tle. in Schwefelkohlenstoff suspendiertes $AlCl_3$ (Pampel, G. Schmidt, *B.* **19**, 2896).

Tafeln. F: 21° (Morley, Green, *B.* **17**, 3018), 18,5° (Wagner). Kp_{765}: 217° (Piutti, *B.* **39**, 2771; *G.* **36** II, 370); Kp_{760}: 218,3—218,8° (korr.) (Jawelow, *B.* **39**, 1199); Kp_{750}: 215,5° (Wagner); Kp: 214—216° (Konowalow); Kp: 218° (korr.) (Morley, Green, *B.* **17**, 3018); Kp_{78}: 142—142,2° (Perkin, *Soc.* **69**, 1201). $D^{15,7}$: 1,0133 (Eijkman, *C.* **1904** I, 1259); D^{20}: 1,012 (Wallach, *A.* **332**, 317); D_{15}^{15}: 1,0150; D_{20}^{20}: 1,0118; D_{25}^{25}: 1,0087 (Perkin, *Soc.* **69**, 1201); D_0^{23}: 1,0043 (Konowalow). $n_\alpha^{15,7}$: 1,52461 (Eijkman, *C.* **1904** I, 1259); n_D^{20}: 1,5270 (Wallach, *A.* **332**, 317). Absorptionsspektrum: Baly, Collie, *Soc.* **87**, 1343. Magnetische Rotation: Perkin, *Soc.* **69**, 1243. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 308. — Propiophenon wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoesäure oxydiert (Popow, *A.* **161**, 296). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Äthyl-phenyl-carbinol (Klages, *B.* **35**, 2251). Gibt mit Natrium in Gegenwart von K_2CO_3-Lösung $\gamma.\delta$-Dioxy-$\gamma.\delta$-diphenyl-hexan und Äthyl-phenyl-carbinol (Stern, *M.* **26**, 1561). Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung Äthyl-phenyl-carbinol und ein Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck Propenylbenzol, CO, CO_2 und CH_4 gibt (Barry, *B.* **6**, 1008; Errera, *G.* **16**, 321). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 210° unter Druck β-Phenyl-propionsäure-amid und β-Phenyl-propionsäure (Willgerodt, Merk, *J. pr.* [2] **80**, 196). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (Popow, *A.* **161**, 296). Liefert mit Phosphorsäure keine Doppelverbindung (Klages, *B.* **35**, 2315). — Gibt mit Äthylmagnesiumjodid Diäthyl-phenyl-carbinol (Klages, *B.* **36**, 3692). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart einer 20 %igen Natriumäthylatlösung unter Bildung von α-Benzal-propiophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 654), γ-Phenyl-$\beta.\delta$-dibenzoyl-pentan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ vom Schmelzp. 162—163° (Syst. No. 684) und $\alpha.\gamma$-Dioxy-β-methyl-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1013) (Abell, *Soc.* **79**, 933). Bei Anwendung von methylalkoholischer Natrium-methylatlösung entstehen nur die erste und letzte Verbindung, bei Anwendung von KOH in verd. Alkohol nur α-Benzal-propiophenon (Abell, *Soc.* **79**, 930, 934). Propiophenon kondensiert sich mit Benzalacetophenon in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat zu $\beta.\delta$-Diphenyl-$\alpha.\gamma.\varepsilon$-tribenzoyl-hexan und β-Phenyl-$\alpha.\gamma$-dibenzoyl-butan (Abell, *Soc.* **83**, 362). Beim Behandeln eines Gemenges von Propiophenon und Ameisensäureäthylester mit Natrium-äthylat erhält man die Natriumverbindung des α-Benzoyl-propionaldehyds (Syst. No. 672) (Claisen, Meyerowitz, *B.* **22**, 3277). Propiophenon gibt mit Chloressigester in Äther in Gegenwart von Natriumamid Äthyl-phenyl-glycidsäureester $\frac{C_2H_5}{C_6H_5}\!>\!C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{———}}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Claisen, *B.* **38**, 706). Gibt mit Jodessigester und Magnesium in Benzol β-Oxy-β-äthyl-hydrozimtsäure-äthylester (Schroeter, *B.* **40**, 1598). Durch Kondensation von Propiophenon mit Bernsteinsäurediäthylester mittels Natriumäthylats und Verseifen des Produktes mit kochendem Barytwasser erhält man γ-Äthyliden-γ-phenyl-brenzweinsäure und die beiden stereoisomeren γ-Äthyl-γ-phenyl-itaconsäuren (Stobbe, Niedenzu, *A.* **321**, 85, 94, 101).

Äthyl-phenyl-ketoxim, Propiophenon-oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propiophenon und salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen in verd.-alkoh. Lösung unter Zusatz von Soda (Trapesonzjanz, *B.* **26**, 1427; vgl. Pampel, G. Schmidt, *B.* **19**, 2896). Aus Benzonitriloxyd (Syst. No. 4195) und Äthylmagnesiumjodid (Wieland, *B.* **40**, 1673). — Tafeln (aus Petroläther). F: 53—54° (Wallach, *A.* **332**, 317), 52—53° (T.). Siedet unter Zersetzung bei 245—246°; Kp_{38}: 165° (T.). — Zur Oxydation mit Sulfomonopersäure vgl. Bamberger, Seligman, *B.* **35**, 3884, 3886.

α-Isonitro-α-phenyl-propan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ s. Bd. V, S. 393.

Propiophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Blaise, *C. r.* **133**, 1218), 178—179° (Wolff, *A.* **325**, 147), 176—177° (Wallach, *A.* **332**, 317), 173—175° (Stobbe, Niedenzu, *A.* **321**, 103). Schwer löslich in Äther und Alkohol. Schwer löslich in Natronlauge, leicht in konz. Salzsäure (Wo.).

Äthyl-[4-chlor-phenyl]-keton, p-Chlor-propiophenon $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 20 g Propionsäurechlorid, 24 g Chlorbenzol und 15 g $AlCl_3$ (Collet, *C. r.* **126**, 1577). — F: 35—36°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Oxydation p-Chlor-benzoesäure.

Oxim $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-propiophenon beim Kochen der alkoh. Lösung mit Hydroxylaminlösung (C., *C. r.* **126**, 1577). — Blättchen. F: 62—62,5°.

[β-Chlor-äthyl]-phenyl-keton, β-Chlor-propiophenon $C_9H_9OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine absol.-äther. Lösung von Vinyl-phenyl-keton (KOHLER, *Am.* **42**, 389). — Platten (aus Äther). F: 57°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in Vinyl-phenyl-keton über.

Äthyl-[4-brom-phenyl]-keton, p-Brom-propiophenon $C_9H_9OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 20 g Propionsäurechlorid, 34 g Brombenzol und 20 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **126**, 1577). Aus p.α-Dibrom-propiophenon bei Einw. von alkoh. Kali, neben Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon und [α-Oxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton (KOHLER, *Am.* **41**, 425). — Nadeln. F: 48° (K.), 44—45° (C.). Kp_{15}: 169° (K.). Löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (C.). — Gibt bei der Oxydation p-Brom-benzoesäure (C.).

Oxim $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln, die nach dem Abfiltrieren undurchsichtig werden, aus kaltem Alkohol in Platten, die durchsichtig bleiben. F: 89° (KOHLER, *Am.* **41**, 425), 90—91° (COLLET, *C. r.* **126**, 1578).

[α-Brom-äthyl]-phenyl-keton, α-Brom-propiophenon $C_9H_9OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. COLLET, *Bl.* [3] **17**, 76. — *B.* Durch Bromierung von Äthyl-phenyl-keton in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (PAMPEL, G. SCHMIDT, *B.* **19**, 2897; CH. SCHMIDT, *B.* **22**, 3251). Aus α-Brom-propionsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 69). Aus Benzol und α-Brom-propionylbromid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, DETTMAR, *B.* **36**, 771). — Gelbliches Öl. Erstarrt bei starker Abkühlung zu einer farblosen, stechend riechenden Krystallmasse (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 142). Kp_{760}: 245—250°; Kp_{20}: 135—137° (C., *Bl.* [3] **17**, 69); Kp_{10}: 125—130° (KU., D.). D^0: 1,439 (C., *Bl.* [3] **17**, 69). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure (C., *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 69). Gibt mit alkoh. Ammoniak 3.6-Dimethyl-2.5-di-phenyl-pyrazin (CH. SCH.; C., *Bl.* [3] **17**, 70). Liefert mit Hydroxylaminlösung Methyl-phenyl-glyoxim $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 672) (C., *Bl.* [3] **17**, 71). Bei der Einw. von alkoh. Kali entstehen neben anderen Produkten Methyl-phenyl-diketon und Propiophenon (KOHLER, *Am.* **41**, 427). Gibt mit Anilin schon in kalter alkoh. Lösung [α-Anilino-äthyl]-phenyl-keton (Syst. No. 1873) (C., *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 72). Liefert beim Kochen mit Anilin 3-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) (C., *Bl.* [3] **17**, 74).

[α-Brom-äthyl]-[4-chlor-phenyl]-keton, p-Chlor-α-brom-propiophenon $C_9H_8OClBr = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylchlorid und Chlorbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **126**, 1578). — Krystalle. F: 77,5°. Löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat p-Chlor-benzoesäure.

[α-Brom-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton, p.α-Dibrom-propiophenon $C_9H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylchlorid und Brombenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **126**, 1578). Aus Brombenzol, α-Brom-propionylbromid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (KOHLER, *Am.* **41**, 421). — Blättchen. F: 84—84,5° (C.). Löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (C.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat p-Brom-benzoesäure (C.). Gibt bei der Einw. von alkoh. Kali Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon, Äthyl-[4-brom-phenyl]-keton und [α-Oxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton (K.).

[α.β-Dibrom-äthyl]-phenyl-keton, α.β-Dibrom-propiophenon $C_9H_8OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α.β-Dibrom-propionylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **42**, 382). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol oder niedrig siedendem Ligroin). F: 58°. Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. — Geht bei Einw. von Zink und Alkohol in Propiophenon und α.δ-Dibenzoyl-butan über. Bei Einw. von KI und Alkohol entsteht Vinyl-phenyl-keton neben [β-Äthoxy-äthyl]-phenyl-keton.

[α.β-Dibrom-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton, p.α.β-Tribrom-propiophenon $C_9H_7OBr_3 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α.β-Dibrom-propionylchlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (KOHLER, *Am.* **42**, 391). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 74°. — Gibt bei Einw. von KI in siedendem Alkohol [β-Äthoxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton neben anderen Produkten.

Äthyl-[2-nitro-phenyl]-keton, o-Nitro-propiophenon $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Gießen von Propiophenon auf 136%ige rauchende Salpetersäure bei 40° (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 790). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Äthyl-[3-nitro-phenyl]-keton, m-Nitro-propiophenon $C_9H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 789. — *B.* Beim Tröpfeln von Propiophenon auf 104%ige Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 4° (C., P.; vgl. BARRY, *B.* **6**, 1007). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (C., P.), 100° (B.). Unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, schwer in Benzin,

sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C., P.). Unlöslich in Alkalilauge (C., P.).

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-keton, p-Nitro-propiophenon $C_9H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Tröpfeln von Propiophenon auf 104%ige Salpetersäure bei 40—60° (C., P., *G.* **36** II, 790). — Gelbliche Krystalle. F: 114°. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in Alkali mit Gelbfärbung.

2. ***1²-Oxo-1-propyl-benzol, Methyl-benzyl-keton, β-Oxo-α-phenyl-propan, Phenylaceton*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der Verbindung von Propylbenzol mit Chromylchlorid $C_9H_{12} + 2CrO_2Cl_2$ (Bd. V, S. 391) mit Wasser (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1072). Durch Einw. einer konz. wäßr. Silbernitratlösung auf eine äther. Lösung von α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propan (Bd. VI, S. 507) (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 847; *A. ch.* [8] **10**, 188, 355). Durch Erhitzen des α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols (Bd. VI, S. 928) mit 20%iger Schwefelsäure (T., *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 345). Durch Destillation des Methyl-phenyl-äthylenoxyds $C_6H_5 \cdot HC \underset{O}{—} CH \cdot CH_3$ unter normalem Druck (FOURNEAU, T., *C. r.* **141**, 663). Aus dem Methyl-phenyl-äthylenoxyd-carbonsäureäthylester $C_6H_5 \cdot HC \underset{O}{—} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 (DARZENS, *C. r.* **142**, 215). Man läßt Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Chloraceton einwirken, erhitzt die entstandene komplexe Magnesiumverbindung auf 130—140° und zersetzt das Reaktionsprodukt durch kalte verd. Schwefelsäure (T., *C. r.* **137**, 989; *A. ch.* [8] **10**, 180, 367). Durch trockne Destillation von gleichen Teilen Phenylessigsäure und essigsaurem Barium (RADZISZEWSKI, *B.* **3**, 198). Aus Phenylessigsäurechlorid und Zinkdimethyl (POPOW, Ж. **4**, 214; *B.* **5**, 500). Aus Benzoylacetondiazoanhydrid (Syst. No. 4549) beim Kochen mit Wasser (WOLFF, *A.* **325**, 146; vgl. SCHROETER, *B.* **42**, 2348 Anm.). Durch Kochen von α-Phenyl-acetessigester mit 10%iger Schwefelsäure (BECKH, *B.* **31**, 3163). Durch mehrstündiges Erhitzen von Phenacetyl-malonsäureester mit Salzsäure (D: 1,1) (METZNER, *A.* **298**, 378). — *Darst.* Durch trockne Destillation eines innigen Gemisches von 1 Tl. Calciumacetat und ca. 2 Tln. Calciumphenylacetat (APITZSCH, *B.* **38**, 2897; LUDLAM, *Soc.* **81**, 1186; vgl. HILL, HALE, *Am.* **33**, 7).

F: 27° (KOLB, *A.* **291**, 285). Kp: 210—212° (WOLFF, *A.* **325**, 146), 214—215° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 663), 215° (RADZISZEWSKI, *B.* **3**, 199). D°: 1,0257 (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 356). Die unterkühlte Schmelze zeigt D^{20}: 1,003; n_D^{20}: 1,5168 (WALLACH, *A.* **332**, 317). — Phenylaceton gibt bei der Oxydation Benzoesäure und Essigsäure (POPOW, Ж. **4**, 215; *B.* **5**, 501). Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. alkoh. Lösung Methylbenzylcarbinol und ein Produkt, das bei wiederholter Destillation Propenylbenzol, Stilben CO, CO_2 und Methan gibt (ERRERA, *G.* **16**, 316). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig Methyl-[α-brom-benzyl]-keton (CARAPELLE, *G.* **33** II, 262; vgl. KOLB, *A.* **291**, 267). Verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$ (RA., *B.* **3**, 199). Wird durch Einw. von Pyroschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder von konz. Schwefelsäure bei 100° in die Sulfonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ übergeführt; erhitzt man stärker mit konz. Schwefelsäure, so erfolgt Spaltung in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ und Essigsäure (KREKELER, *B.* **19**, 2625). — Gibt bei 12-stdg. Stehen mit Natrium-nitromalonaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge 5-Nitro-2-oxy-diphenyl (HILL, HALE, *B.* **33**, 1241; *Am.* **33**, 8). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Methyl-benzyl-keton in Gegenwart von HCl bildet sich α-Chlor-γ-oxo-α.β-diphenyl-butan $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 653) (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **18**, 442; **19**, 407; GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 667). Bei Gegenwart von Kalilauge kondensiert sich Benzaldehyd mit Methyl-benzyl-keton zu Benzyl-styryl-keton (Syst. No. 654), 2.3.6-Triphenyl-tetrahydro-γ-pyron $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2471) und etwas α.β.γ.δ.ε-Pentaphenyl-α.γ.ε-triacetyl-pentan (?) (Syst. No. 713) (G., KN., *M.* **18**, 438, 440; **19**, 413, 414, 416; G., KRCZMAŘ). Methyl-benzyl-keton gibt in Benzol mit p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Einw. von HCl [4-Dimethylamino-benzal]-phenylaceton (Syst. No. 1873) und bisweilen Bis-[4-dimethylamino-benzal]-phenyl-aceton (Syst. No. 1873) (MAYERHOFER, *M.* **28**, 597). Bei der Kondensation von Methyl-benzyl-keton mit Phenanthrenchinon und Kalilauge entstehen „Phenanthroxylenphenylaceton" $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C : C(C_6H_5) \\ C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CO$ und eine isomere Verbindung $C_{23}H_{16}O_2$ (F: 196°) (LANG, *M.* **26**, 201). Methyl-benzyl-keton gibt mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3-phenyl-pentiophen (Syst. No. 2494) (APITZSCH, *B.* **38**, 2897). Kondensiert sich mit Benzalanilin zu der Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 957). Kryoskopischer Nachweis der Reaktion des Methyl-benzyl-ketons mit β-Benzylhydroxylamin: SCHEIBER, *A.* **362**, 59; SCH., BRANDT, *A.* **362**, 68. Methylbenzylketon liefert bei der Einw. von

Phenylmagnesiumbromid α-Methyl-stilben (T., *A. ch.* [8] **10**, 356). — Wird im tierischen Organismus in Hippursäure umgewandelt (DAKIN, *C.* **1908** II, 1885).

Oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-benzyl-keton, gelöst in Alkohol, mit neutraler Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur (DOLLFUS, *B.* **25**, 1918; vgl. D., *B.* **26**, 1971). Dickes Öl. — $C_9H_{11}ON + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung des Oxims (D., *B.* **25**, 1918). Wird durch Wasser sofort in die Komponenten gespalten (D.; FULDA, *M.* **23**, 915).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylbenzylketon, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in äquimolekularer Menge bei gelindem Erwärmen in verd.-alkoh. Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 146). — Weiße, prismatische oder verästelte Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 197° (TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1539; *A. ch.* [8] **10**, 356), 188—189° (WO.), 184—185° (WALLACH, *A.* **332**, 317). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (WO.). Leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge (WO.).

Methyl-[α-brom-benzyl]-keton, α-Brom-α-phenyl-aceton $C_9H_9OBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbenzylketon durch Brom in kalter essigsaurer Lösung (CARAPELLE, *G.* **33** II, 262; vgl. KOLB, *A.* **291**, 267). — Gelbliches, schweres, die Augen stark reizendes Öl. — Liefert bei der Oxydation Benzoesäure (C.). Gibt bei Einw. von alkoh. Ammoniak unter Luftzutritt 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) und die Verbindungen C_9H_9ON und $C_{32}H_{36}N_6$ (s. u.) (K.; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1155).

Verbindung $C_9H_9ON = \underset{N - O}{C_6H_5 \cdot CH \cdot C \cdot CH_3}$ (?). *B.* Entsteht neben 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin und der Verbindung $C_{32}H_{36}N_6$ (s. u.) aus Methyl-[α-brom-benzyl]-keton und alkoh. Ammoniak (KOLB, *A.* **291**, 273). — Blätter (aus Benzol). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{32}H_{36}N_6$. *B.* Entsteht neben 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin und der Verbindung C_9H_9ON (s. o.) aus Methyl-[α-brom-benzyl]-keton und alkoh. Ammoniak (KOLB, *A.* **291**, 271). — Blättchen (aus Äther oder Benzol). F: 225°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol. — $C_{32}H_{36}N_6 + 3HCl$. Nadeln. F: 234—235°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{32}H_{36}N_6 + 3HCl + 3AuCl_3$. Krystalle. Schmilzt bei 165° bis 166° zu einer braunen Flüssigkeit. — $2C_{32}H_{36}N_6 + 6HCl + 3PtCl_4 + 3H_2O$. Rotgelbe Prismen. Schwärzt sich bei 220° und schmilt bei 228° zu einer grünen Flüssigkeit. — Pikrat. Gelbe Nädelchen. F: 165—166°.

Methyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2.4-Dinitro-phenylaceton $C_9H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [2.4-Dinitro-phenyl]-diacetyl-methan (Syst. No. 672) mit Anilin (MUTTELET, *Bl.* [3] **19**, 74). Man löst α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigester in kalter konz. Schwefelsäure und gibt ohne Kühlung Wasser hinzu (BORSCHE, *B.* **42**, 607). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75° (B.), 73—75° (M.). Löst sich in verd. Laugen mit blutroter Farbe und erfährt dabei eine Veränderung (B.). — Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Pyridin auf 165° eine bei 156—157° schmelzende Verbindung neben viel harzigen Produkten (B.). Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht β-Benzoyloxy-α-[2.4-dinitro-phenyl]-α-propylen $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ (B.). Beim Kochen mit p-Nitroso-dimethylanilin und Na_2CO_3 in Alkohol erhält man das p-Dimethylaminoanil des 2.4-Dinitro-benzaldehyds (B.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in Alkohol entsteht die Verbindung $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ (B.).

Methyl-[brom-dinitro-benzyl]-keton, [Brom-dinitro-phenyl]-aceton $C_9H_7O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. α-[Brom-dinitro-phenyl]-acetessigester $(O_2N)_2C_6H_2Br \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1291) mit 100 Tln. Schwefelsäure (D: 1,44) (JACKSON, MOORE, *Am.* **12**, 174). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 112° bis 113°. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Äther, CS_2 und Benzol.

Methyl-[2.4.6-trinitro-benzyl]-keton, 2.4.6-Trinitro-phenylaceton $C_9H_7O_7N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g α-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-acetessigester in 100 g Eisessig mit 20 g H_2SO_4 und 30 g Wasser (DITTRICH, *B.* **23**, 2723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ Methyl-[dinitro-amino-benzyl]-keton (Syst. No. 1873).

3. ***1³-Oxo-1-propyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-propan, β-Phenyl-propionaldehyd, Hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *V.* Im Ceylonzimtöl (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486; vgl. WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 52). — *B.* Aus Benzyl-äthylenoxyd durch Destillation unter normalem Druck oder durch Einw. von Natriumdisulfit (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 662). Aus Zimtaldehyd-dimethylacetal (S. 354) durch Behandeln mit Natrium und Alkohol und Verseifen des entstandenen Acetals mit 3%iger Schwefelsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1991). Durch

Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem und ameisensaurem Calcium (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1080). Das aus β-Phenäthyl-magnesiumchlorid und Diäthylformamid entstehende Produkt wird durch Wasser zersetzt (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1327). — Flüssig. Kp_{744}: 221—224° (korr.); Kp_{13}: 104—105° (korr.) (E. F., H.); Kp_{15}: 105—108° (FOU., T.). — Oxydiert sich an der Luft zu Hydrozimtsäure (v. M., R.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer krystallisierten Verbindung (E. F., H.).

Dimethylacetal $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Stehenlassen von Hydrozimtaldehyd mit der 4-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1992). — Öl. Riecht fruchtätherartig. Kp_{760}: 240° bis 241° (korr.). Kp_{15}: 114° (korr.).

Oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Hydrozimtaldehyd mit alkal. Hydroxylaminlösung (DOLLFUS, *B.* **26**, 1971). — Prismen (aus Alkohol). F: 93—94,5°. — Essigsäureanhydrid erzeugt Hydrozimtsäurenitril.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Hydro*zimtsäurealdehyd und salzsaurem Semicarbazid* (MICHAEL, GARNER, *Am.* **35**, 266). — Blättchen. F: 127° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1327), 125° (M., G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (M., G.).

β-[3-Chlor-phenyl]-propionaldehyd, m-Chlor-hydrozimtaldehyd $C_9H_9OCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von m-chlor-hydrozimtsaurem Calcium mit überschüssigem ameisensaurem Calcium (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1082). — Öl. Siedet gegen 240°.

α.β-Dichlor-β-phenyl-propionaldehyd, α.β-Dichlor-hydrozimtaldehyd, Zimtaldehyddichlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CHO$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Zimtaldehyd (S. 348) in 3 Tln. Chloroform mit Chlor in der Kälte (NAAR, *B.* **24**, 246). — Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig α-Chlor-zimtaldehyd (S. 357).

α.α.β-Trichlor-β-phenyl-propionaldehyd, α.α.β-Trichlor-hydrozimtaldehyd $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$. *B.* Aus α-Chlor-zimtaldehyd und Chlor (ohne Kühlung und ohne Verdünnungsmittel) (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1073). — Dickliches, nicht krystallisierendes Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von HCl. — Bildet ein krystallinisches Hydrat $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$, das sein Wasser bereits über H_2SO_4 wieder verliert.

α.β-Dibrom-β-phenyl-propionaldehyd, α.β-Dibrom-hydrozimtaldehyd, Zimtaldehyddibromid $C_9H_8OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von Zimtaldehyd in CS_2 oder Chloroform (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1814), neben einer öligen Modifikation (STRAUS, *B.* **42**, 2875). — Krystalle (aus Ligroin). F: 45—48° (ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat in KBr und α-Brom-zimtaldehyd (Z., H.).

α-Chlor-α.β-dibrom-β-phenyl-propionaldehyd, α-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtaldehyd $C_9H_7OClBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CClBr \cdot CHO$. *B.* Aus α-Chlor-zimtaldehyd und Brom (ohne Kühlung und ohne Verdünnungsmittel) (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1073). — Dickliches, nicht krystallisierendes Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von HBr. Bildet ein krystallinisches Hydrat $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CClBr \cdot CH(OH)_2$, das bereits über H_2SO_4 sein Wasser wieder verliert.

4. ***1²-Oxo-1-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-phenyl-propan, α-Phenyl-propionaldehyd, Hydratropaaldehyd*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Isopropylbenzol durch Einw. von CrO_2Cl_2 und Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser (v. MILLER, ROHDE, *B.* **24**, 1359). Aus β-Jod-α-oxy-α-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHI \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. **503**) unter dem Einfluß von gelbem HgO oder $AgNO_3$, oder aus Propenylbenzol, Jod und überschüssigem gelbem HgO in Gegenwart von wäßr. Äther (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 548; TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 353). Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan (Bd. VI, S. 507) durch Kochen mit Kaliumacetat in Alkohol (T., *Bl.* [3] **27**, 643; *C. r.* **137**, 1261 Anm.). Aus α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol durch Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (T., *C. r.* **134**, 846; **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 343; STOERMER, *B.* **39**, 2298). Aus Methyl-äthoxymethyl-phenyl-carbinol durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder entwässerter Oxalsäure (BÉHAL, SOMMELET, D. R. P. 177614; *C.* **1906** II, 1791). Aus Methyl-phenyl-äthylenoxyd durch Destillation unter normalem Druck bei 190—200° oder durch Einw. von verd. Säuren, Natriumdisulfit oder SO_2 (T., *C. r.* **140**, 1459; *A. ch.* [8] **10**, 192; KLAGES, *B.* **38**, 1971; ST.). Aus dem Natriumsalz der Methyl-phenyl-äthylenoxyd-carbonsäure $(C_6H_5)(CH_3)C\overset{}{—}CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) durch verd. Salzsäure oder bei der Destillation mit

Wasserdampf (CLAISEN, *B.* **38**, 705). — Flüssig. Kp_{716}: 202—205° (korr.) (v. M., R.); Kp: 204° (T.); Kp_{19}: 95—97° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216); Kp_{11}: 93° (T.); Kp_{10}: 90—93° (BÉ., So.); Kp_{12}: 89—91°; Kp_{10}: 84—86° (C.). D^0: 1,019 (T.); D^{15}: 1,012 (C.). — Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (v. M., R.). Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd bei Gegenwart von Kalk Hydratropasäure; wird von Zink und Essigsäure zu Hydratropaalkohol reduziert; liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid *α.β*-Diphenyl-propylalkohol (T., *A. ch.* [8] **10**, 352).

Imid $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH:NH$. *B.* Aus Hydratropaaldehyd und konz. wäßr. Ammoniak (CLAISEN, *B.* **38**, 705). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 104—106°, bei raschem Erhitzen bei 114°. Verharzt an der Luft.

Oxim $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Flüssig. Kp_7: 124°; D^0: 1,073 (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 352).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 153—154° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 352), 153° (CLAISEN, *B.* **38**, 705).

5. ***1-Isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-isopropyliden-benzoldihydrid-(1.4), p-Benzochinon-dimethylmethid*** („Isopropylidenchinon") $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$.

2.3.5.1².1²-Pentabrom-1-isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_5OBr_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CBr}{CBr:CBr}>CO$. *B.* Aus 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol in Äther beim Durchschütteln mit Natriumacetatlösung oder in Aceton bei Zusatz von Wasser (ZINCKE, *A.* **349**, 75). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther oder Benzin-Benzol). F: 143—144°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Benzin. — Liefert mit Bromwasserstoff 2.3.5.1¹.1².1²-Hexabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol zurück. Gibt mit Aceton oder mit alkal. Zinnlösung *α.α*-Dibrom-*β*-[2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl]-propylen. Gibt mit Essigsäureanhydrid in der Kälte und bei Gegenwart von H_2SO_4 2.3.5.1².1²-Pentabrom-4.1¹-diacetoxy-1-isopropyl-benzol, in der Hitze *α*-Brom-*β*-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-phenyl]-propylen.

2.3.5.6.1².1²-Hexabrom-1-isopropyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_9H_4OBr_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHBr_2}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$. *B.* Aus 2.3.5.6.1¹.1².1²-Heptabrom-4-oxy-1-isopropyl-benzol in 5 Tln. Aceton mit 3 Tln. Wasser (ZINCKE, GRÜTERS, *A.* **343**, 91). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Benzin.

6. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, 2-Acetyl-toluol, Methyl-o-tolyl-keton, o-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-isopropenyl-benzol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 195). Durch Erhitzen von o-toluylsaurem Calcium mit Calciumacetat (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905 I**, 817). Aus o-Toluylsäurechlorid und Zinkdimethyl (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1561). — Farbloses Öl. Kp: 216° (korr.) (K., L.); Kp_{761}: 214°; Kp_{30}: 108°; Kp_5: 79° (E., B., H.). $D^{16,8}$: 1,0010 (E., B., H.); D_4^{20}: 1,026 (K., L.). $n_\alpha^{16,8}$: 1,52415 (E., B., H.). — Liefert keine Verbindung mit Phosphorsäure (K., *B.* **35**, 2314). Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht etwas Toluol (K., L.).

Methyl-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Chlor-2-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Chlor-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 361). — Flüssig. Kp: 239—240°. — Bei der Oxydation entsteht 4-Chlor-phthalsäure. — Das Oxim schmilzt bei 116°.

Chlormethyl-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-keton, 4.ω-Dichlor-2-methyl-acetophenon $C_9H_8OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und m-Chlor-toluol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **41**, 2648). — Nadeln (aus Alkohol). Reizt die Schleimhäute. F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt durch Oxydation mit $KMnO_4$ 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure. Durch Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man zwei isomere 4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäuren (F: 187—191° und F: 223°).

Methyl-[4-brom-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Brom-2-methyl-acetophenon $C_9H_9OBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Brom-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 362). — Flüssig. Kp: 257—258°. — Das Oxim schmilzt bei 97°.

7. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, 3-Acetyl-toluol, Methyl-m-tolyl-keton, m-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-3-isopropenyl-benzol durch Oxydation mit $KMnO_4$ (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 196). Bei der Destillation eines Gemenges der Calciumsalze der Essigsäure und m-Toluylsäure (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 1766). Aus m-Toluylsäurechlorid und Zinkdimethyl (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1560). — Flüssig. Kp: 218—220° (B., I.); Kp_{760}: 220°; Kp_{16}: ca. 110° (K., L.). D^{20}: 0,989 (T.); D_4^{20}: 0,986 (K., L.). — Liefert keine Verbindung mit Phosphorsäure (K., *B.* **35**, 2314). Gibt beim Kochen mit Phosphorsäure kein Toluol (K., L.). Gibt mit Naphthalaldehydsäure in Natronlauge das [3-Methyl-phenacyl]-perinaphthalid $C_{10}H_6\langle{}^{CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{CO}\rangle O$ (WIECHOWSKI, *M.* **26**, 751). — Das Oxim schmilzt bei 94° (T.).

Methyl-[6-chlor-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Chlor-3-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 26). — Flüssig. Kp: 239—240° (C.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr 6-Chlor-3-methyl-phenylessigsäure-amid (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 191). — Das Oxim schmilzt bei 94° (C.).

Methyl-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Chlor-3-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Chlor-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 356). — Flüssig. Kp: 238—242° (C.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr 4-Chlor-3-methyl-phenylessigsäure-amid (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 190). — Das Oxim schmilzt bei 112° (C.).

Methyl-[6-brom-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Brom-3-methyl-acetophenon $C_9H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Brom-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 21). — Bleibt bei —20° flüssig (C.). Kp: 257° (C.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr 6-Brom-3-methyl-phenylessigsäure-amid (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 190). — Das Oxim schmilzt bei 109° (C.).

Methyl-[4-brom-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Brom-3-methyl-acetophenon $C_9H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Brom-toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 358; SCHÖPFF, *B.* **24**, 3768). — Flüssig. Kp: 262—264° (C.), 269—270° (SCH.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250—270° im Druckrohr 4-Brom-3-methyl-phenylessigsäur -amid (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 190). — Das Oxim schmilzt bei 104° (C.).

Methyl-[4-jod-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Jod-3-methyl-acetophenon $C_9H_9OI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-acetophenon durch Diazotierung und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit Jodwasserstoffsäure (KLINGEL, *B.* **18**, 2700). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch (K.). F: 39° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Benzol (K.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht eine bei 203—204° schmelzende Säure (K.; vgl. dazu GRAHL, *B.* **28**, 87).

8. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Äthyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Zersetzung des [4-Äthyl-benzyliden]-anilins bezw. -p-toluidins, das durch Erhitzen von [4-Äthyl-phenyl]-glyoxylsäure mit Anilin bezw. p-Toluidin entsteht, mit verd. siedender Schwefelsäure (FOURNIER, *C. r.* **136**, 558). Neben Methyl-p-tolyl-keton und p-Toluylaldehyd bei der Oxydation des p-Äthyl-toluols durch H_2SO_4 und MnO_2 (F.). — Farblose Flüssigkeit, deren Geruch etwas an Cuminaldehyd erinnert. Kp: 221°. — Das Oxim schmilzt bei 29°, das Semicarbazon bei 199°.

9. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, 4-Acetyl-toluol, Methyl-p-tolyl-keton, p-Methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von p-Äthyl-toluol mit H_2SO_4 und MnO_2, neben p-Toluylaldehyd und p-Äthyl-benzaldehyd (FOURNIER, *C. r.* **136**, 558). Beim Übergießen von Cymol mit Salpetersäure (D: 1,4) (WIDMAN, BLADIN, *B.* **19**, 586). Bei der Einw. von Wasser auf die aus Cymol und Chromylchlorid entstehende Verbindung $C_{10}H_{14} + 2CrO_2Cl_2$, neben p-Methyl-hydratropaaldehyd (ERRERA, *G.* **19**, 531; **21** I, 89; v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1075; vgl. ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 261). Aus Terpinen durch Einw. von Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff und Zersetzung der hierbei entstehenden Cymolverbindung $C_{10}H_{14} + 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser, neben α-p-Tolyl-propionaldehyd (HENDERSON, CAMERON, *Soc.* **95**, 969). In gleicher Weise aus Dipenten, neben α-p-Tolyl-propionaldehyd (HE., *Soc.* **91**, 1872; HE., CA., *Soc.* **95**, 971). Aus α-Chlor-β-p-tolyl-α-propylen durch Oxydation mit $KMnO_4$ (AUWERS, *B.* **38**, 1710). Aus 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) (S. 64) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 91). Aus Di-p-toluyl-methan beim Kochen mit konz. Natronlauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 699). — Durch Kochen von 1 Tl. Toluol mit 2 Tln. Eisessig und 2 Tln.

Chlorzink und Eingießen von 1 Tl. $POCl_3$, neben p-Toluylsäure (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 114). Aus Toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **19**, 234; ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 95). Durch allmähliches Eintragen von 6 Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 40 Tln. Toluol und Kochen des Gemisches (MICHAELIS, *B.* **15**, 185). — *Darst.* Man läßt sehr langsam Acetylchlorid zu einem Gemenge von Toluol und $AlCl_3$ unter Eiskühlung und Evakuieren des Gefäßes fließen, hält hierbei die Temperatur auf 5° bis 10° und läßt sie zuletzt auf ca. 20° steigen (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909; **19**, 138; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021; BOESEKEN, *R.* **16**, 313). — Man stellt durch gelindes Erwärmen gleichmolekularer Mengen Acetylchlorid und $AlCl_3$ die Verbindung $CH_3\cdot COCl + AlCl_3$ her und läßt sie in Schwefelkohlenstofflösung auf Toluol einwirken (SORGE, *B.* **35**, 1069).

Nadeln. F: 28° (THOMAE, LEHR, *Ar.* **244**, 652). Der Geruch erinnert an den des Acetophenons (WIDMAN, BLADIN, *B.* **19**, 586). Kp: 224—225° (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 95), 222,5—224° (WID., BL.), 222° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 400), Kp_{760}: 215° (VERLEY, *Bl.* [2] **17**, 909), 220° (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1635); Kp_{759}: 228° (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 817); Kp_{23}: 116° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1557); Kp_{21}: 100°; Kp_{12}: 94° (BOESEKEN, *R.* **16**, 313); Kp_{17}: 113° (KLAGES, *B.* **35**, 2247); D: 1,013 (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 400); D^{22}: 0,9891 (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 95), 1,0029 (EIJ., BER., HEN.); D^0: 1,021 (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). n_α^{23}: 1,52827 (EIJ., BER., HEN.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (CLAUS, *B.* **19**, 234). — Wird durch $KMnO_4$ zu Terephthalsäure oxydiert (CLAUS, *B.* **19**, 234). Gibt mit alkal. Kaliumferricyanidlösung in der Kälte p-Tolylglyoxylsäure und p-Toluylsäure (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 1763). Liefert beim Schütteln mit Salpetersäure (D: 1,4) Di-p-toluyl-furoxan (Syst. No. 4641) (HOLLEMAN, *R.* **6**, 63, 83; *B.* **20**, 3360; **21**, 2835). Beim Eintragen von Methyl-p-tolyl-keton in Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° entsteht 3-Nitro-4-methyl-acetophenon (ERRERA, *G.* **21** I, 92). Methyl-p-tolyl-keton liefert mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung das Monoxim des p-Tolylglyoxals $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ (Syst. No. 672) (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2560). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methyl-p-tolyl-carbinol (KLAGES, *B.* **35**, 2247). Läßt sich durch allmähliches Eintragen von Natriumamalgam in die siedende Lösung in 70%igem Alkohol zu β.γ-Dioxy-β.γ-di-p-tolyl-butan (Bd. VI, S. 1017) reduzieren (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 403). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelammonium und Schwefel p-Tolylessigsäure und p-Tolylessigsäureamid; mit farblosem Schwefelammonium entstehen daneben 2.5-Di-p-tolyl-thiophen und 2.4-Di-p-tolyl-thiophen (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 189; WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 74). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig oder Chloroform Brommethyl-p-tolyl-keton (KUNCKELL, *B.* **30**, 577; VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909), mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Dibrommethyl-p-tolyl-keton (V.). Anhaltendes Behandeln mit HCl erzeugt 1.3.5-Tri-p-tolyl-benzol (Bd. V, S. 741) (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 405). Methyl-p-tolyl-keton gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{27}H_{26}O$ (s. u.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 405). Wird durch Kochen mit Phosphorsäure nicht gespalten (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1557). Liefert beim Verreiben mit Phosphorsäure die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 + H_3PO_4$ (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1557; vgl. auch KLAGES, *B.* **35**, 2314). Gibt mit Phosphorpentachlorid α-Chlor-p-methyl-styrol neben einem Dichlorid (vermutlich $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CCl_2\cdot CH_3$) (AUWERS, KEIL, *B.* **36**, 1876). Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte in geringer Menge die Verbindung $C_{27}H_{30}N_2$ (s. u.), in der Hitze unter Druck Methylditolylpyridin vom Schmelzpunkt 97,5° (Syst. No. 3090) (THOMAE, LEHR, *Ar.* **244**, 653). Läßt sich durch Einw. von Jodessigester, Magnesium in Benzol, Destillation des entstandenen Esters im Vakuum und Verseifung in p.β-Dimethyl-zimtsäure überführen (SCHROETER, *B.* **40**, 1597).

Verbindung mit Phosphorsäure $C_9H_{10}O + H_3PO_4$. Krystalle. F: 90° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1557).

Verbindung $C_{27}H_{26}O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methyl-p-tolyl-keton mit konz. Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 405). — Nadeln. F: 168°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Verbindung $C_{27}H_{30}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (THOMAE, LEHR, *Ar.* **244**, 653). — Krystalle (aus absol. Alkohol oder Methyljodid + Methylalkohol). F: 107—116°. — Beständig gegen kaltes Wasser. Wird durch schwach salzsaures Wasser bereits in der Kälte in seine Komponenten zerlegt. Geht bei der Einw. von alkoh. Pikrinsäurelösung in das Pikrat einer Base $C_{27}H_{27}N$ (s. u.) über. — Salzsaures Salz. Quadratische Blättchen oder würfelförmige Krystalle. Unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_{27}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. F: 203—204°. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{27}H_{27}N$. *B.* Man behandelt die Verbindung $C_{27}H_{30}N_2$ (s. o.), suspendiert in absol. Alkohol, mit kaltgesättigter alkoh. Pikrinsäurelösung und zersetzt das auskrystallisierte Pikrat mit NH_3 (THOMAE, LEHR, *Ar.* **244**, 656). — Weißliche halbfeste Masse. Leicht

löslich in absol. Alkohol. — Pikrat $C_{27}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 211°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol. Beständig gegen kaltes Wasser.

Methyl-p-tolyl-ketoxim, 4-Methyl-acetophenon-oxim $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Methyl-p-tolyl-keton mit überschüssiger Hydroxylaminlösung (aus salzsaurem Salz und 10%iger Sodalösung) und Alkohol (WIDMAN, BLADIN, *B.* **19**, 587). — Krystalle (aus Petroläther). F: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, äußerst leicht in Alkohol.

Methyl-p-tolyl-keton-hydrazon, 4-Methyl-acetophenon-hydrazon $C_9H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton mit der gleichmolekularen Menge Hydrazin (aus dem Sulfat und Soda) in alkoh. Lösung (SORGE, *B.* **35**, 1070). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132°. Löslich in Alkohol und Äther.

[Methyl-p-tolyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid beim Erwärmen mit Eisessig (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 195). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 185—186°. Löslich in Alkalilauge.

[Methyl-p-tolyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[3-oxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methyl-p-tolyl-keton und Resorcinmonokohlensäure-hydrazid in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (EI., ES., *A.* **317**, 199). — F: 182°.

[Methyl-p-tolyl-methylen]-hydrazinmonocarbonsäure-[4-oxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Methyl-p-tolyl-keton und Hydrochinonmonokohlensäure-hydrazid in Eisessig bei Wasserbadwärme (EI., ES., *A.* **317**, 203). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208—209°.

Methyl-p-tolyl-keton-semicarbazon, 4-Methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und Semicarbazid (aus salzsaurem Salz und Kaliumacetat) in alkoh. Lösung (SORGE, *B.* **35**, 1070). — Nadeln oder Blättchen (aus viel Alkohol). Krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln mit $1CH_3 \cdot OH$, welche schnell verwittern (HENDERSON, *Soc.* **91**, 1876; H., CAMERON, *Soc.* **95**, 973). F: 205° (AUWERS, *B.* **38**, 1711), 204—205° (S.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (S.), schwer in heißem Methylalkohol, sehr wenig in kaltem (H.; H., C.).

Methyl-[3-chlor-4-methyl-phenyl]-keton, 3-Chlor-4-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-[3-chlor-4-methyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 544) durch Oxydation mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure in Eisessiglösung (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 282). — F: 45—46°. Kp: 250—254°. — Wird von frisch bereiteter Hypobromitlösung in 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure übergeführt.

Oxim $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 96—97°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., L., *A.* **346**, 283).

Semicarbazon $C_{10}H_{12}ON_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol + Essigester). F: 237—238° (W., L.).

Chlormethyl-p-tolyl-keton, ω-Chlor-p-methyl-acetophenon $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 578; COLLET, *Bl.* [3] **17**, 507; RYAN, *B.* **31**, 2132). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67° (K.), 55,5—56° (C.), 55—56° (R.), 57—58° (AUWERS, *B.* **39**, 3761). Kp: 260—263° (C.), 260° bis 265° (teilweise Zers.) (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — Gibt bei der Oxydation Terephthalsäure (C.).

Brommethyl-p-tolyl-keton, ω-Brom-p-methyl-acetophenon $C_9H_9OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Zutröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom zur Lösung von Methyl-p-tolyl-keton in der 5-fachen Menge Eisessig; man läßt über Nacht stehen und erwärmt dann $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade (KUNCKELL, *B.* **30**, 577; vgl. VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). Aus Toluol und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., *B.* **30**, 1713). — Blätter (aus Alkohol). F: 48—50° (K., *B.* **30**, 578), 51° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (K., *B.* **30**, 578). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Tolylglyoxylsäure (V.), bei weitergehender Oxydation Terephthalsäure (K., *B.* **30**, 578).

Dibrommethyl-p-tolyl-keton, ω.ω-Dibrom-p-methyl-acetophenon $C_9H_8OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Durch Übergießen von Methyl-p-tolyl-keton mit überschüssigem Brom (MICHAELIS, *B.* **15**, 186). Durch Behandeln von Methyl-p-tolyl-keton in Chloroformlösung mit 2 Mol.-Gew. Brom in der Kälte (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). — Blätter (aus Alkohol). F: 100° (M.), 99° (V.), 97° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 401). Destilliert unzersetzt (M.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (M.). — Wird von verd. Salpetersäure zu p-Toluylsäure oxydiert (M.). Gibt mit alkoh. Kali eine Verbindung $(C_9H_8O_2)_x$ [Krystallwarzen (aus Alkohol); F: 170°; sublimiert in Nadeln] (C.).

Jodmethyl-p-tolyl-keton, *ω*-**Jod-p-methyl-acetophenon** $C_9H_9OI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus der entsprechenden Chlorverbindung durch KI (COLLET, *C. r.* **128**, 313). — Nadeln. F: 40—41°. Löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol. — Wird von alkal. Permanganatlösung zu Terephthalsäure oxydiert.

Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-methyl-acetophenon $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Methyl-p-tolyl-keton in Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° (ERRERA, *G.* **21** I, 92). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Petroläther. — Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure.

10. ***4²-Oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Tolyl-acetaldehyd*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4².4²-Dichlor-1-methyl-4-äthyl-benzol durch Kochen mit Kalilauge (AUWERS, *B.* **39**, 3761). Durch Reduktion von p-Toluylcarbinol mit Natriumamalgam (AU.). Durch Destillation des p-tolylessigsauren Bariums mit überschüssigem ameisensaurem Barium unter vermindertem Druck (17—50 mm) (KLING, *C.* **1908 I**, 951). — Weiße Nadeln. Besitzt geschmolzen und erwärmt scharfen Aldehydgeruch, in starker Verdünnung angenehmen, fliederähnlichen Geruch (K.). Erweicht bei etwa 40°; schmilzt unscharf (K.). Kp: 221—222°; Kp_{17}: 109° (K.). Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich in Chloroform und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser (K.). — Oxydiert sich an der Luft langsam zu p-Tolylessigsäure (K.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion *β*-p-Tolyl-äthylalkohol (K.). Wird durch Säuren leicht zersetzt (A.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (K.).

Oxim $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Prismen (aus Äther). F: 126—126,5°; leicht löslich in Äther, Chloroform, ziemlich in Benzol, Ligroin, fast unlöslich in Wasser (K.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 208° (AUWERS, *B.* **39**, 3761).

Thiosemicarbazon $C_{10}H_{13}N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-phenylacetaldehyd mit Thiosemicarbazid in warmem wäßr. Alkohol (KLING, *C.* **1908** I, 951). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_{12}N_3S$. Weißer käsiger Niederschlag.

11. ***1¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Man behandelt m-Xylol mit CO + HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ + CuCl und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser (BAYER & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898** II, 952; GATTERMANN, *A.* **347**, 372; FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 492). In gleicher Weise auch aus p-Xylol (FR., M., *G.* **32** II, 488; M., *G.* **34** II, 114; vgl. HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 594). Aus m-Xylol durch Behandlung mit Blausäure und HCl in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (BAY. & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Aus m-Xylol durch Einw. von Nickelcarbonyl und $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 217). Aus Pseudocumol durch elektrolytische Oxydation oder durch Oxydation mit Bleidioxyd oder Mangandioxyd in Gegenwart von Schwefelsäure (LAW, PERKIN, *Soc.* **91**, 263; L., *Soc.* **91**, 752). Aus 2.4-Dimethyl-benzylalkohol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 (HINRICHSEN, *B.* **21**, 3085). Bei der Einw. von warmer 80%iger Schwefelsäure auf 1¹.1¹-Dichlor-1.1-dimethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (Bd. V, S. 399) (AUWERS, HESSENLAND, *A.* **352**, 284). Bei der Oxydation von *ω*-Chlor-2.4-dimethyl-styrol in Aceton mit wäßr. Permanganatlösung (A., KÖCKRITZ, *A.* **352**, 294). Durch Spaltung seines Anils (Syst. No. 1604), welches durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit Anilin entsteht, mit kochender verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1543; *Bl.* [3] **17**, 369). — Flüssig. Riecht wie Benzaldehyd (HI., *B.* **21**, 3086). Erstarrt bei —40° und schmilzt dann bei —9° bis —8° (HI., *B.* **22**, 121). Kp: 215—216° (HI., *B.* **22**, 121); 216—218° (G.); Kp_{10}: 99° (BOU.). — Wird von verd. Salpetersäure zu 2.4-Dimethyl-benzoesäure oxydiert (HI., *B.* **22**, 122). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung die beiden stereoisomeren 2.4.2'.4'-Tetramethyl-hydrobenzoine, bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung Pseudocumol, Pseudocumylalkohol, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-stilben und harzige Produkte (L.). Liefert beim Nitrieren 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzaldehyd (G.). Mit Aceton erfolgt bei Gegenwart von Natronlauge Kondensation zu 2.4-Dimethyl-benzalaceton (G.). Beim Erwärmen mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak entsteht 2.4-Dimethyl-zimtsäure (G.).

Oxime $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot OH$.

a) syn-Form $C_9H_{11}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\cdot C\cdot H\\ N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus m-Xylol und Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 326). Aus der anti-Form durch Einw. von HCl auf die absol.-äther. Lösung (SCH., K.). — Verfilzte Nädelchen (aus Alkohol). F: 126°. In Alkohol viel schwerer löslich als die Antiform. — Geht durch Erwärmen auf dem Wasserbade in die anti-Form über.

b) anti-Form $C_9H_{11}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\cdot C\cdot H\\ HO\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzaldehyd in Alkohol mit alkal. Hydroxylaminlösung (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 490; HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 600). Durch 2-stdg. Erhitzen der syn-Form im Wasserbade (SCH., K., *B.* **36**, 326). — Prismen (aus Ligroin), F: 88° (GATTERMANN, *A.* **347**, 372), 85—86° (SCH., K.), 84—85,5° (F., M.), 83,5—84° (H., C.). — Geht bei der Einw. von HCl auf die absol.-äther. Lösung in die syn-Form über (SCH., K.).

Azin $C_{18}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzaldehyd mit Hydrazinsulfatlösung (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 112). Durch CO_2-Abspaltung aus dem Produkt der Einw. von Hydrazinhydrat auf 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 369). — F: 154° (B.), 118° (CU., HAA., *J. pr.* [2] **62**, 112; GATTERMANN, *A.* **347**, 372), 114—114,5° (HARDING, COHEN, *Am. Soc.* **23**, 598; vgl. FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 471). In konz. Schwefelsäure unzersetzt mit tiefgelber Farbe löslich (CU., HAA.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol entsteht Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-amin (HAR., CO., *Am. Soc.* **25**, 1091). — $C_{18}H_{20}N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (CU., HAA.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 225—227° (AUWERS, HESSENLAND, *A.* **352**, 284).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd mit Salpeter und konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *A.* **347**, 372). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 81°.

Trimerer 2.4-Dimethyl-thiobenzaldehyd $C_{27}H_{30}S_3 =$
$(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH\cdot S$
$S\langle\quad\rangle CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 2952.
$(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH\cdot S$

12. ***2¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.5-Dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus p-Xylol durch Einw. von Blausäure und HCl in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 462; FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 477). Durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-mandelsäure (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 298). Durch Erhitzen von Trichlormethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol mit Pottaschelösung, neben Chloroform und 2.5-Dimethyl-mandelsäure (S.). Durch Kochen des Anils $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, das beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit Anilin entsteht, mit verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941; FRA., MU., *G.* **32** II, 477). — Flüssig. Riecht wie Benzaldehyd (BOU.). Kp: 220° (BA. & Co.); Kp_{10}: 100° (BOU.). — Oxydiert sich rasch an der Luft (FRA., MU.). — Verbindung mit Natriumdisulfit. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol, unlöslich in Äther (FRA., MU.).

Oxime $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$.

a) syn-Form $C_9H_{11}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\cdot C\cdot H\\ N\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Man behandelt p-Xylol mit Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 329). Die anti-Form geht beim Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung zum Teil in die syn-Form über; die Trennung der freien Oxime erfolgt auf mechanischem Wege (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 482). — Nadeln (aus Äther + Ligroin oder aus Alkohol). F: 139° (SCH., K.), 133° (F., M.). — Verändert sich unter Einw. der organischen Solvenzien, besonders von Chloroform (F., M.). Geht beim Aufbewahren, bei der Destillation im Vakuum (F., M.), sowie beim Schmelzen (SCH., K.) in die anti-Form über. Gibt mit Essigsäureanhydrid sofort 2.5-Dimethyl-benzonitril (F., M.).

b) anti-Form $C_9H_{11}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\cdot C\cdot H\\ HO\cdot N\end{matrix}$. *B.* In ein Gemisch von 3 g 2.5-Dimethyl-benzaldehyd und überschüssiger Natronlauge gießt man allmählich eine konz. Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin (FRANCESCONI, MUNDICI, *G.* **32** II, 479). Aus der syn-Form durch Schmelzen (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 330), durch Vakuumdestillation sowie beim Aufbewahren (F., M.). — Prismen (aus Ligroin). F: 62—63,5° (F., M.), 60° (SCH., K.). Löslich

in organischen Solvenzien (F., M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen (F., M.). Liefert mit Essigsäureanhydrid zunächst ein Acetylderivat; bleibt dieses in wäßr. Suspension stehen, so tritt nach einiger Zeit Isonitrilgeruch auf (F., M.). — Natriumsalz. *B.* Aus dem Oxim durch Einw. von alkoh. Natriumäthylatlösung und Zusatz von Äther zu der erhaltenen Lösung (F., M.). Amorph. Leicht löslich in warmem Wasser, in siedendem sich zersetzend.

„Oximperoxyd" $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot HC\underset{\diagdown O \diagup}{\longrightarrow}N\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N(:O)\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ s. Syst. No. 4194.

Azin $C_{18}H_{20}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-benzaldehyd mit Hydrazin (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 941). — Gelbe Nadeln. F: 124°.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße Nadeln. F: 217° (Savariau, *C. r.* **146**, 298).

13. ***4¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.4-Dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus o-Xylol durch Behandeln mit Kohlenoxyd und HCl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Bayer & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898** II, 952; Gattermann, *A.* **347**, 368). Aus o-Xylol durch Behandlung mit Blausäure und HCl in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Aus Pseudocumol durch Oxydation mit $MnO_2 + H_2SO_4$ (Fournier, *C. r.* **133**, 635). Aus β-Chlor-3.4-dimethyl-styrol durch Oxydation in Aceton mit Permanganatlösung (Auwers, Köckritz, *A.* **352**, 302). — Flüssig. Kp: 226° (B. & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898** II, 952), 225° (G.). — Beim Einleiten von H_2S in die HCl-haltige alkoh. Lösung entsteht trimolekularer 3.4-Dimethyl-thiobenzaldehyd (G.). Die Kondensation mit Aceton bei Gegenwart von Natronlauge führt zu 3.4-Dimethyl-benzalaceton (G.). Mit Essigester und Natrium entsteht 3.4-Dimethyl-zimtsäure-ester (G.).

Oxim $C_9H_{11}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$.

a) Präparat von Scholl, Kačer. *B.* Durch Einw. von Knallquecksilber bei Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid auf o-Xylol, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure, Ausäthern, Ausschütteln der äther. Lösung mit Kalilauge (wobei 2.3-Dimethylbenzonitril und 3.4-Dimethyl-benzonitril im Äther bleiben), Erwärmen der alkalischen Lösung und Zersetzen mit CO_2 (Scholl, Kačer, *B.* **36**, 327). — F: 106°.

b) Präparat von Gattermann. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-benzaldehyd durch Oximierung (Gattermann, *A.* **347**, 369). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°.

Azin $C_{18}H_{20}N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 132° (Gattermann, *A.* **347**, 369).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 224° bei langsamem Erhitzen, bei 227—228° bei schnellem Erhitzen (Auwers, Köckritz, *A.* **352**, 303).

Trimerer 3.4-Dimethyl-thiobenzaldehyd $C_{27}H_{30}S_3$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH\cdot S\diagdown \\ S\diagup\quad\diagdown CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH\cdot S\diagup\end{matrix}$ s. Syst. No. 2952.

14. ***1¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 3.5-Dimethyl-benzaldehyd, Mesitylenaldehyd*** $C_9H_{10}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Mesitylen durch Oxydation mit MnO_2 und 62%iger Schwefelsäure (Weiler, *B.* **33**, 465), durch elektrolytische Oxydation (Law, Perkin, *C.* **1905** I, 359), durch Behandeln mit CrO_2Cl_2 in CS_2 und Zers. des Reaktionsproduktes durch Wasser (Étard, *C. r.* **97**, 910) unter Zusatz von SO_2 (Bamberger, W., *J. pr.* [2] **58**, 359). Aus Mesitylbromid durch Oxydation mit Chromat oder Bleinitrat (B., W.). Durch Behandlung des Kaliumsalzes des ω-Isonitro-mesitylens (Bd. V, S. 411) mit Zinnchlorür und Salzsäure und Spaltung des entstandenen Oxims durch Einleiten von Wasserdampf in die saure Lösung (Konowalow, Ж. **31**, 55; *C.* **1899** I, 1074; vgl. K., Ж. **30**, 962; *C.* **1899** I, 597). — F: 9° (K.). Kp: 220—222° (É.). — Oxydiert sich an der Luft zu 3.5-Dimethyl-benzoesäure (É.). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung die beiden stereoisomeren 3.5.3′.5′-Tetramethyl-hydrobenzoine, bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung Mesitylen, Mesitylalkohol, das bei 147—148° schmelzende 3.5.3′.5′-Tetramethyl-hydrobenzoin und 3.5.3′.5′-Tetramethyl-stilben (Law, *Soc.* **91**, 751, 758). Liefert bei der Nitrierung 2-Nitro-3.5-dimethyl-benzaldehyd (B., W.).

[3.5-Dimethyl-phenyl]-isonitro-methan $C_9H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:NO_2H$ s. Bd. V, S. 411.

[3.5-Dimethyl-benzal]-semicarbazid $C_{10}H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Platten (aus Alkohol). F: 201,5°; schwer löslich (LAW, PERKIN, *C.* **1905** I, 359).

2-Nitro-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 2-Nitro-mesitylenaldehyd $C_9H_9O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* 1 g 3.5-Dimethyl-benzaldehyd wird unter Rühren und starkem Kühlen in 1 g Kaliumnitrat und 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetropft (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 360; B., DEMUTH, *B.* **34**, 1316). — Nadeln. F: 102—103° (B., W.). Leicht löslich in Alkohol und Petroläther (B., W.). — Mit Aceton und Lauge entsteht 5.7.5'.7'-Tetramethyl-indigo (B., W.).

2-Azido-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 2-Azido-mesitylenaldehyd $C_9H_9ON_3 = (CH_3)_2C_6H_2(N_3)\cdot CHO$. *B.* Man verrührt 0,5 g des Oxims des 3-Oxo-5.7-dimethyl-indiazens $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot OH}{N}>N$ (Syst. No. 3568) mit 40 ccm n-Natronlauge und destilliert dann mit Wasserdampf (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1317). — Nadeln (aus Petroläther). F: 33,5° bis 34°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln (B., D., *B.* **34**, 1318). — Liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Azido-3.5-dimethyl-benzoesäure (B., D., *B.* **34**, 1320). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und 5.7-Dimethyl-anthranil $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}>O$ (B., D., *B.* **34**, 3877). Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) (B., D., *B.* **34**, 1321).

15. ***1.3-Dimethyl-5-methylen-cyclohexadien-(1.3)-on-(6)*** $C_9H_{10}O = CH_2:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)}{CH:C(CH_3)}>CH$. Über eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_3$, die als polymeres 1.3-Dimethyl-5-methylen-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) aufgefaßt werden kann, vgl. bei 1¹-Chlor-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 519).

2.4-Dibrom-1.3-dimethyl-5-methylen-cyclohexadien-(1.3)-on-(6) $C_9H_8OBr_2 = CH_2:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)}{CBr:C(CH_3)}>CBr$. *B.* Aus 4.6.1¹-Tribrom-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzol, gelöst in 40 ccm Äther und 100 ccm Benzin, bei längerem Schütteln mit 100 ccm 10%iger Natriumacetatlösung (FRIES, KANN, *A.* **353**, 348). — Gelbe Prismen (aus Benzin). F: 168°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Benzin und Eisessig, schwer in Methylalkohol. Löslich in H_2SO_4 mit braunroter Farbe. — Bei der Reduktion entsteht 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl. Sehr beständig gegen Alkali, Alkohol, Eisessig, HBr usw.

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-butyl-benzol, Butyrylbenzol, Propyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-butan, Butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1½—2 Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch von 10 Tln. Benzol und 1 Tl. Butyrylchlorid (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 467; vgl. SORGE, *B.* **35**, 1073). Durch Destillation von benzoesaurem mit buttersaurem Calcium (POPOW, Ж. **5**, 28; *B.* **6**, 560; E. SCHMIDT, FIEBERG, *B.* **6**, 498). Aus Acetophenon und Äthyljodid in äther. Lösung in Gegenwart von Natriumamid (CLAISEN, *B.* **38**, 698). Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Vinyl-phenyl-keton (S. 359) in Äther (KOHLER, *Am.* **42**, 390). Beim Kochen von α-Benzoyl-buttersäure-äthylester (Syst. No. 1292) mit verd. alkoh. Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2130). — Flüssig. Kp: 227—233° (C.), 220—222° (E. SCH., F.), 218—221,5° (Po.). D^{15}: 0,990 (E. SCH., F.), 0,991 (C.), 0,992 (Po.). Mischbar mit Alkohol und Äther (E. SCH., F.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure und Propionsäure oxydiert (Po.; E. SCH., F.). Gibt mit Chromylchlorid in Chloroform die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$, die bei der Zersetzung mit Wasser β-Benzoyl-propionaldehyd (Syst. No. 672) liefert (BU., *A. ch.* [5] **26**, 470). Gibt mit gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 200° unter Druck γ-Phenyl-buttersäure-amid und γ-Phenyl-buttersäure (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 197). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten (Po.; E. SCH., F.). Läßt sich durch Behandlung mit Jodessigester und Magnesium in Benzol, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure und Verseifung des resultierenden Esters in rohem (nicht destilliertem) Zustande in β-Oxy-β-propyl-hydrozimtsäure überführen (SCHROETER, *B.* **41**, 11); wird der Ester dagegen zunächst unter vermindertem Druck fraktioniert und dann verseift, so resultieren eine feste und eine ölige β-Propyl-zimtsäure (SCHR., *B.* **40**, 1600).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrophenon, gelöst in Alkohol, und Hydroxylamin (aus dem salzsauren Salz und Natriumcarbonat) (SORGE, *B.* **35**, 1073). — Zerfließliche Nadeln (aus Äther). F: 49—50°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrophenon und Semicarbazid (aus dem salzsauren Salz und Kaliumacetat) in alkoh. Lösung (SORGE, *B.* **35**, 1074). — Prismen (aus Alkohol). F: 188°.

[α-Brom-propyl]-phenyl-keton, α-Brom-butyrophenon $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 200 g Benzol, 50 g α-Brom-butyrylchlorid und 80 g $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 1100; **17**, 76). — Flüssig. Kp_{20}: 154—158°. D^{18}: 1,35.

[γ-Brom-propyl]-phenyl-keton, γ-Brom-butyrophenon $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Benzoyl-cyclopropan (S. 369) und rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,83) (PERKIN, *Soc.* **47**, 844). Aus 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,83) (P., *Soc.* **47**, 842). — Scheidet sich aus seinen Lösungen als Öl aus, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. F: 37—39°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Petroläther, Aceton.

[α.β-Dibrom-propyl]-phenyl-keton, α.β-Dibrom-butyrophenon $C_{10}H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dibrom-butyrylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 (KOHLER, *Am.* **42**, 393). — Nadeln. F: 112°. — Geht bei Einw. von KI in siedendem Alkohol in Propenyl-phenyl-keton (S. 368) über.

[α.β-Dibrom-propyl]-[4-brom-phenyl]-keton, p.α.β-Tribrom-butyrophenon $C_{10}H_9OBr_3 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Propenyl-[4-brom-phenyl]-keton (S. 368) in CS_2 (K., *Am.* **42**, 397). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

[γ.γ.γ-Trichlor-α.β-dibrom-propyl]-phenyl-keton, γ.γ.γ-Trichlor-α.β-dibrom-butyrophenon $C_{10}H_7OCl_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloräthylidenacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CCl_3$ (S. 368) in CS_2 und Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 912). — Tafeln (aus Petroläther). F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol und warmem Petroläther.

2. ***1²-Oxo-1-butyl-benzol, Äthyl-benzyl-keton, β-Oxo-α-phenyl-butan*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch trockne Destillation eines Gemisches von phenylessigsaurem und propionsaurem Calcium (APITZSCH, *B.* **38**, 2898; LUDLAM, *Soc.* **81**, 1189). Aus Phenylessigsäurechlorid und Zinkdiäthyl (POPOW, Ж. **4**, 216; *B.* **5**, 501). Man läßt Äthylmagnesiumbromid in Äther auf ω-Chlor-acetophenon einwirken und erhitzt die entstandene Magnesiumverbindung (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 368). Neben β-Äthoxy-α-phenyl-β-äthyliden-propionsäure durch Erhitzen von β-Chlor-α-phenyl-β-äthyliden-propionsäure mit alkoh. Kali (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2247). — Flüssig. Kp: 225—226° (P.), 221—223° (T.); Kp_{737}: 221—223° (D., FE.); Kp_{16}: 111° (D., FE.). $D^{17,5}$: 0,998 (P.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure und Propionsäure oxydiert (P.). Verbindet sich nicht mit Natrium- oder Ammoniumdisulfit (P.). Gibt mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3-methyl-5-phenyl-penthiophen (Syst. No. 2494) (A.). Liefert mit Benzalanilin ein Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 162° (FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 961).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 146° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 369), 153° (T., FOURNEAU, *C. r.* **146**, 699).

3. ***1³-Oxo-1-butyl-benzol, Methyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-butan, Benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Calciumsalze von Hydrozimtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* **14**, 890). Man trägt bei 10—15° unter jeweiliger Neutralisation mit Essigsäure 1500 g $2^1/_2$ $^0/_0$iges Natriumamalgam in die mit 50 $^0/_0$iger Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 100 g Benzalaceton in 300 ccm Alkohol ein (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 383). Beim Kochen von α-Benzylacetessigsäure-äthylester mit absol.-alkoh. Kalilauge (EHRLICH, *A.* **187**, 15) oder mit alkoh. Natronlauge (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 581). Entsteht neben Dibenzylaceton durch Verseifen der öligen Anteile aus dem Benzylierungsprodukt des Acetondicarbonsäureesters (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1999). — Kp: 236° (F., SCH.), 235—236° (EH.), 233—235° (G.); Kp_{766}: 235° (KLAGES, *B.* **37**, 2313), 234—235° (korr.) (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1883); Kp_{746}: 237° bis 237,5° (korr.) (JAWELOW, *B.* **39**, 1199 Anm. 1); Kp_{725}: 233—234° (JAC.); Kp_{13}: 115° (K.); Kp_{12}: 115—117° (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 44). $D_{17,5}^{21,5}$: 0,989 (EH.); $D_4^{21,7}$: 0,9849 (K.). $n_D^{21,7}$: 1,511 (K.). — Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Benzoesäure oxydiert (EH.). Wird von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190—195° zu Butylbenzol reduziert (DARZENS, *C. r.* **139**, 869). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methyl-β-phenäthyl-carbinol (K.). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure (D: 1,49) bei —18° 2- und 4-Nitro-benzylaceton (A.). Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten (EH.). Reagiert mit Benzaldehyd und Natronlauge unter Bildung von β-Phenäthyl-styryl-keton (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 233). Liefert mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-β-phenäthyl-carbinol,

mit Äthylmagnesiumjodid Methyl-äthyl-β-phenäthyl-carbinol (K.). Abbau im Tierkörper: DAKIN, *C.* **1909 II**, 640.

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_{10}H_{13}O_4SNa = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. *B.* Aus Benzylaceton mit konz. $NaHSO_3$-Lösung (EHRLICH, *A.* **187**, 16). — Blättchen mit $1H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylaceton in Alkohol mit Semicarbazidlösung (KLAGES, *B.* **37**, 2313). — Blättchen (aus Alkohol). F: 142°.

Methyl-[α.β-dichlor-β-phenyl-äthyl]-keton, α.β-Dichlor-γ-oxo-α-phenyl-butan, Benzalacetondichlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Benzalaceton in Chloroform in der Kälte (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 1532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. — Gibt mit alkal. Hydroxylaminlösung [α-Chlor-benzal]-acetoxim (S. 367).

Methyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-butan, Benzalacetondibromid $C_{10}H_{10}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroformlösung (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2462). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform (CLAI., CLAP.). — Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht zunächst [α-Brom-benzal]-aceton (S. 367) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 464), dann [α-Äthoxy-benzal]-aceton (Syst. No. 749) R., W., *Soc.* **85**, 1180).

Oxim $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. *B.* Aus Benzalacetoxim (S. 366) und Brom (ZELINSKY, *B.* **20**, 923). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 144—145°.

2-Nitro-benzylaceton $C_{10}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Nitro-benzylaceton beim Eintragen von Benzylaceton in überschüssige rauchende Salpetersäure (D: 1,49) bei —18° (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 45). In unreiner Form durch Verseifung von α-[2-Nitro-benzyl]-α-acetyl-aceton analog dem 4-Nitro-benzylaceton (s. u.) (MECH, *C. r.* **146**, 1410). — Öl. Kp_{13}: 183—185° (A.). — Liefert mit Zinkstaub und Ammoniak Tetrahydrochinaldin (A.).

Oxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Farblose Krystalle. F: 97°; leicht löslich in Alkohol; löslich in Salzsäure (MECH, *C. r.* **146**, 1410).

Semicarbazon $C_{11}H_{14}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weißes Pulver. F: 169—170°; unlöslich in Wasser und Alkohol (MECH, *C. r.* **146**, 1410).

4-Nitro-benzylaceton $C_{10}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Benzylaceton in überschüssige rauchende Salpetersäure (D: 1,49) bei —18°, neben 2-Nitro-benzylaceton (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 44). Beim Verseifen des aus p-Nitro-benzylchlorid und der Natriumverbindung des Acetondicarbonsäurediäthylesters entstehenden (nicht rein erhaltenen) α-[4-Nitro-benzyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters mit Salzsäure (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1994). Durch Verseifen des aus p-Nitro-benzylchlorid und Natriumacetylaceton in Alkohol neben Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton entstehenden (nicht rein erhaltenen) α-[4-Nitro-benzyl]-α-acetyl-acetons mittels verd. Natronlauge (MECH, *C. r.* **143**, 752). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 42° (A.), 40—41° (F., W.). Kp_{13}: 204° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.).

Oxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 120°; leicht löslich in heißem Alkohol (MECH, *C. r.* **143**, 752).

Semicarbazon $C_{11}H_{14}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weißes Pulver. F: 198,5°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol; löslich in Säuren (MECH, *C. r.* **146**, 1409).

2.4-Dinitro-benzylaceton $C_{10}H_{10}O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man trägt eine Lösung von 10 g Benzylaceton in 60 g auf —18° abgekühlter konz. Schwefelsäure in ein Gemisch von 15 g rauchender Salpetersäure (D: 1,52) + 50 g rauchender Schwefelsäure bei —18° ein (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 46). Aus 2-Nitro-benzylaceton durch rauchende Salpetersäure + konz. Schwefelsäure (A.). — Schwach gelbe oder farblose Blättchen. F: 58°.

4. ***1²-Oxo-1-[1¹-metho-propyl]-benzol, Methyl-α-phenäthyl-keton, γ-Oxo-β-phenyl-butan, α-Methyl-α-phenyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von IOH an β-Phenyl-β-butylen (Bd. V, S. 488) mit Jod und HgO in Alkohol und Abspaltung von HI aus dem entstehenden Jodhydrin durch $AgNO_3$ in wäßr. Äther (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 362). Aus dem Dimethyl-phenyl-glycidsäureester $(C_6H_5)(CH_3)C\overset{O}{—}C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 (DARZENS.

C. r. **141**, 767). — Flüssig. Kp: 210—212°; Kp_{23}: 106—107° (T.); Kp_{20}: 102—104° (D.). D^0: 0,9961 (T.). — Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (T.).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 172—173° (DARZENS, *C. r.* **141**, 768).

5. ***1¹¹-Oxo-1-[1¹-metho-propyl]-benzol, α-Oxo-β-phenyl-butan, α-Phenyl-butyraldehyd*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen eines (aus Äthylmagnesiumjodid und Benzoylcarbinol erhaltenen) Gemisches von α-Äthyl-α-phenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 943) und seinem Oxyd mit stark verd. Salzsäure auf 180° (STOERMER, *B.* **39**, 2300). — Dünnflüssiges, stark und angenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 104—106°; Kp: 211°. — Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Natriumdisulfitverbindung des α-Phenyl-butyraldehyds mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (ST., *B.* **39**, 2300). — Krystallinisch. F: 155°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Äther und Benzol.

6. ***1¹-Oxo-1-isobutyl-benzol, Isobutyrylbenzol, Isopropyl-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, Isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des γ-Methyl-β-phenyl-α-butylens (Bd. V, S. 498) mit CrO_3 in Eisessig (KLAGES, *B.* **36**, 3691). Aus β.β-Dimethyl-α-phenyl-trimethylenglykol durch Oxydation mit Permanganat (REIK, *M.* **18**, 600). Aus 5 Tln. Benzol, 6 Tln. $AlCl_3$ und 4,5 Tln. Isobutyrylchlorid in CS_2 (SCHMIDT, *B.* **22**, 3250 Anm. 2). Durch Einw. von α-Brom-isobuttersäure-ester und Benzaldehyd auf Zink, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure, Destillation und Verseifen mit alkoh. Kalilauge, neben anderen Verbindungen (DAIN, Ж. **28**, 164). Bei der Destillation von isobuttersaurem mit benzoesaurem Calcium (POPOW, Ж. **5**, 390; *B.* **6**, 1255). Aus Acetophenon oder aus Äthylphenylketon durch Erhitzen mit Methyljodid und gepulvertem KOH auf 100° (NEF, *A.* **310**, 318). Flüssig. Kp_{760}: 213—215° (K., *B.* **36**, 3691); Kp: 217° (SCH.). — Gibt bei der Oxydation Benzoesäure und Essigsäure (P.). Gibt mit gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 200° unter Druck β-Phenyl-isobutyramid und β-Phenyl-isobuttersäure (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 197). Über die Einw. von Zinkstaub und alkoh. Kalilauge auf Isobutyrophenon vgl. CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 481 Anm.; vgl. dagegen GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 467. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und KOH auf 100° tert.-Butyl-phenyl-keton (NEF). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Methyl-isopropyl-phenyl-carbinol (K., *B.* **36**, 3690), durch Äthylmagnesiumjodid in Äthyl-isopropyl-phenyl-carbinol (K., HAEHN, *B.* **37**, 1725) überführen.

Oxim $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus Ligroin). F: 58° (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* **20**, 506 Anm.), 61° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 480 Anm.).

α-Isonitro-β-methyl-α-phenyl-propan $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C({:}NO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ s. Bd. V, S. 415.

[α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton $C_{10}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromieren von Isopropyl-phenyl-keton (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 78). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{30}: 146—148°. D^0: 1,379.

7. ***1³-Oxo-1-isobutyl-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, β-Phenyl-isobutyraldehyd, Methyl-benzyl-acetaldehyd, α-Methyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von α-methyl-hydrozimtsaurem Calcium mit überschüssigem ameisensaurem Calcium (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1080; ERRERA, *G.* **21** I, 78). Beim Erhitzen von β-Methyl-α-phenyl-trimethylenglykol mit 20%iger Schwefelsäure auf 120—130° (HACKHOFER, *M.* **22**, 105). Aus Methyl-äthoxymethyl-benzyl-carbinol durch Säuren (BÉHAL, SOMMELET, D. R. P. 177614; *C.* **1906** II, 1791). Aus der Methylbenzyl-glycidsäure $(CH_3)(C_6H_5\cdot CH_2)C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{———}}CH\cdot CO_2H$ durch Erhitzen im Vakuum auf 140° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216; D. R. P. 174239; *C.* **1906** II, 1297). — Flüssig. Kp_{760}: 226—227° (korr.) (v. M., R.); Kp: 227—228° (B., S.). Kp_{19}: 129—130° (D.). — Oxydiert sich an der Luft zu α-Methyl-hydrozimtsäure (v. M., R.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (v. M., R.). Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung (v. M., R.). Das Semicarbazon schmilzt bei 70—72° (D.).

8. ***1-[1¹-Metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) p-Benzochinon-methyläthylmethid*** $C_{10}H_{12}O = \frac{CH_3}{C_2H_5}{>}C{:}C{<}\frac{CH{:}CH}{CH{:}CH}{>}CO$.

2.3.5.1¹¹.1¹¹-Pentabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_7OBr_5 = \frac{CHBr_2}{C_2H_5}{>}C{:}C{<}\frac{CH:CBr}{CBr:CBr}{>}CO$. *B.* Aus α.α.β-Tribrom-β-[2.3.5-tribrom-4-oxy-

phenyl]-butan in 10 Tln. Äther beim Schütteln mit 10%iger Natriumacetatlösung (ZINCKE, GOLDEMANN, *A.* **362**, 212). — Goldgelbe Prismen (aus Benzol oder Eisessig). F: 182—183°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Äther, Eisessig, schwer in Alkohol. Sehr beständig. — Liefert mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure *a.a*-Dibrom-*β*-acetoxy-*β*-[2.3.5-tribrom-4-acetoxy-phenyl]-butan.

2.3.5.6.1¹'.1¹'-Hexabrom-1-[1¹-metho-propyliden]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{10}H_6OBr_6 = \frac{CHBr_2}{C_2H_5}>C:C<\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}>CO$. *B.* Man kocht die Lösung des *a.a.β*-Tribrom-*β*-[2.3.5.6-tetrabrom-4-oxy-phenyl]-butans in Benzol mit wasserfreier Soda (Z., G., *A.* **362**, 217). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure *a.a*-Dibrom-*β*-acetoxy-*β*-[2.3.5.6-tetrabrom-4-acetoxy-phenyl]-butan.

9. ***1²-Oxo-1-tert.-butyl-benzol, a-Oxo-β-methyl-β-phenyl-propan, a-Phenyl-isobutyraldehyd, Dimethyl-phenyl-acetaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Anlagerung von IOH an *β*-Methyl-*a*-phenyl-*a*-propylen (Bd. V, S. 489) und Abspaltung von HI aus dem entstehenden [*a*-Jod-isopropyl]-phenyl-carbinol durch $AgNO_3$ (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 1507; **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 363). Aus *a.a*-Dimethyl-*a'*-phenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 943) unter dem Einfluß von siedender 20%iger Schwefelsäure (T., DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 1244; *A. ch.* [8] **16**, 248). Aus *a.a*-Dimethyl-*a'*-phenyl-äthylenglykol-*a'*-methyläther durch Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure (T., D.). — Kp: 215° bis 218°; Kp_{14}: 105—110°; D⁰: 0,9912 (T., D.). — Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd Dimethyl-phenyl-essigsäure (T., D.). Reduziert Silberlösung (T., D.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (T., D.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 172° in der Capillare, aber bei 177° auf dem Quecksilberbade (T., *A. ch.* [8] **10**, 366; T., D.).

10. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, 2-Propionyl-toluol, Äthyl-o-tolyl-keton, a-Oxo-a-o-tolyl-propan, o-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Tolunitril auf Äthylmagnesiumjodid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Kp: 219—221°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 173°.

11. ***2²-Oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, β-Oxo-a-o-tolyl-propan, o-Tolyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Jod und gelbem Quecksilberoxyd in Gegenwart von wäßr. Äther auf *β*-o-Tolyl-propylen und Behandeln des entstehenden Jodhydrins mit $AgNO_3$ oder gelbem HgO (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 195). — Flüssig. Kp: 227°. — Das Oxim schmilzt bei 75°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 181° (T.).

12. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, 3-Propionyl-toluol, Äthyl-m-tolyl-keton, a-Oxo-a-m-tolyl-propan, m-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-3-propyliden-cyclohexans (Bd. V, S. 83) durch Erhitzen mit Dimethylanilin und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure, neben anderen Produkten (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 61). — Gibt bei der Oxydation mit Hypobromit m-Toluylsäure.

Oxim $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 68—69° (W., R., *A.* **360**, 62).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 175—176° (W., R., *A.* **360**, 62).

13. ***3²-Oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, β-Oxo-a-m-tolyl-propan, m-Tolyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Jod und gelbem HgO in Gegenwart von wäßr. Äther auf *β*-m-Tolyl-propylen und Behandeln des entstandenen Jodhydrins mit $AgNO_3$ oder HgO (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 196). — Kp: 228—229°. D⁰: 1,019.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 139° (T.).

14. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, 4-Propionyl-toluol, Äthyl-p-tolyl-keton, a-Oxo-a-p-tolyl-propan, p-Methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Propionsäure und p-Toluylsäure (ERRERA, *G.* **21** I, 95). Durch Einw. von p-Tolunitril auf Äthylmagnesiumjodid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — *Darst.* Durch Zutropfen einer Mischung von je 100 g Toluol und Propionsäurechlorid zu 150 g mit CS_2 überschüttetem $AlCl_3$ (KLAGES, *B.* **35**, 2252; vgl. WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 76). — Flüssig. Kp: 237—239° (E.); Kp_{760}: 238—239°; Kp_{24}: 125° (K.). D_4^{14}: 0,988 (K.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) Äthyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-keton (E.). Gibt

beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,38) 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure und 1.1-Dinitroäthan (E.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelammon und Schwefel auf 210° β-p-Tolyl-propionsäure und ihr Amid (W., H.). Wird von Natrium und absol. Alkohol zu Äthyl-p-tolyl-carbinol reduziert (K.).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (ERRERA, *G.* **21** I, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90° (KLAGES, *B.* **35**, 2252), 86—87° (E.).

[α-Brom-äthyl]-p-tolyl-keton $C_{10}H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 70 g $AlCl_3$ auf 50 g α-Brom-propionylchlorid und 200 g Toluol (COLLET, *C. r.* **125**, 305). — Blättchen. F: 76—77°. Kp_{20}: 160—162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

[α-Jod-äthyl]-p-tolyl-keton $C_{10}H_{11}OI = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Brom-äthyl]-p-tolyl-keton durch KI (COLLET, *C. r.* **128**, 313). — Blättchen. F: 102—103°. Leicht löslich in CS_2, Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem.

Äthyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-keton $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Äthyl-p-tolyl-keton in Salpetersäure (D: 1,51) (ERRERA, *G.* **21** I, 97). — Blättchen (aus Alkohol). F: 50—51°. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure.

15. ***4²-Oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, β-Oxo-α-p-tolyl-propan, p-Tolylaceton*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Bariumsalze der Essigsäure und p-Tolylessigsäure (ERRERA, *G.* **21** I, 100). Aus α.α-Dichlor-β-p-tolyl-propan beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° (AUWERS, *B.* **38**, 1709; **39**, 3757). Durch Einw. von Jod und gelbem HgO in Gegenwart von wäßr. Äther auf β-p-Tolyl-propylen (Bd. V, S. 490) und Behandeln des entstandenen Jodhydrins mit HgO (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 198). — Flüssig. Kp: 232—233° (E.). D: 1,007 (T.). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit (E.). — Das Oxim (Prismen aus Petroläther) schmilzt bei 90—91° (E.), 90° (T.), das Semicarbazon bei 158° (T.).

16. ***4³-Oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, γ-Oxo-α-p-tolyl-propan, β-p-Tolylpropionaldehyd, p-Methyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch trockne Destillation von p-methyl-hydrozimtsaurem und ameisensaurem Barium im Kohlendioxydstrom (AUWERS, *B.* **39**, 3758). — Farbloses Öl. Kp: 220—230°. $D_{18,5}^{18,5}$: 0,9928. — Oxydiert sich leicht an der Luft zu p-Methyl-hydrozimtsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 170—171°; schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (AU.).

17. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-benzol, p-Isopropyl-benzaldehyd, Cuminaldehyd, Cuminol*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

Stellungsbezeichnung in den von „Cuminol" abgeleiteten Namen:

$C_3H_7 \cdot \langle 4 \; {}^{3\;2}_{5\;6} \; 1 \rangle \cdot CHO$. — *V.* Im Boldoblätteröl (TARDY, *C.* **1904** I, 949), im Ceylonzimtöl (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 55; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486). Im Cassieblütenöl von Acacia Farnesiana (SCHIMMEL & Co., Geschäftsber. April **1903**, 16; **1904**, 21; GILDEMEISTER, HOFFMANN, Die ätherischen Öle, Bd. II [Miltitz 1913], S. 613). Im Heerabol-Myrrhenöl (LEWINSOHN, *Ar.* **244**, 432; v. FRIEDRICHS, *Ar.* **245**, 436). In manchen Eucalyptusölen, so im Öl von E. odorata (SCHIMMEL & Co., Geschäftsber. April **1889**, 19), E. populifolia (SCH. & Co., Geschäftsber. April **1893**, 28), in einem australischen Eucalyptusöl unbekannter Abstammung (SCH. & Co., Geschäftsber. Okt. **1903**, 28). Im Römischkümmelöle (Cuminöl; aus den Samen von Cuminum Cyminum L.) (GERHARDT, CAHOURS, *A. ch.* [3] **1**, 65; *A.* **38**, 70). Im flüchtigen Öle des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* **108**, 386). — *B.* Aus Cymol durch Oxydation mit MnO_2 und H_2SO_4 in geringer Menge (FOURNIER, *C. r.* **133**, 635). Aus Cymol durch elektrolytische Oxydation (LAW, PERKIN, *Chem. N.* **92**, 67). Beim Kochen von Cuminylchlorid (Bd. V, S. 423) mit Bleinitrat und Wasser (ERRERA, *G.* **14**, 278). Beim Überleiten von Cuminalkohol über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 44). Neben Cuminsäure und basischen Produkten (Cuminylamin und hydrierten Verbindungen) bei der Reduktion des Nitro-β-phellandrens (Bd. V, S. 132) in alkoh. Lösung mit Natrium (WALLACH, *A.* **340**, 6). Bei der Einw. von CO + HCl auf die benzolische Lösung von Cumol bei Gegenwart von $AlCl_3$ + CuCl (GATTERMANN, *A.* **347**, 380). — *Darst.* Man destilliert Cuminöl, bis der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist, und schüttelt dann den Rückstand mit konz. Natriumdisulfitlösung; nach 24 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, preßt ihn aus und zerlegt ihn durch Destillation mit Sodalösung (KRAUT, *A.* **92**, 67). Isolierung aus Cuminöl mittels naphthionsauren Calciums: v. HEYDEN, D. R. P. 124229; *C.* **1901** II, 903.

Flüssig. Kp_{760}: 235,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1199), 237° (KOPP, *A.* **94**, 317), 236,5° (korr.) (R. MEYER, *B.* **10**, 150); Kp_{760}: 232°; $Kp_{57,1}$: 141,4°; $Kp_{42,22}$: 134,4°; $Kp_{19,24}$: 126°;

$Kp_{13,68}$: 110,2°; Kp_{10}: 103,5° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 86). D^0: 0,9832; $D^{13,4}$: 0,9727 (KOPP); D_4^4: 0,9898; D_{15}^{15}: 0,9818; D_{25}^{25}: 0,9759 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1199); D^{20}: 0,9775 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). n_D: 1,5301 (GL.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1242. — Cuminol gibt mit KCN in siedender verd.-alkoh. Lösung Cuminoin $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ (BÖSLER, *B.* **14**, 324; BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 295), neben Cuminsäure (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). Wird von Dichromatmischung zunächst zu Cuminsäure oxydiert (GERHARDT, CAHOURS, *A. ch.* [3] **1**, 68; *A.* **38**, 74), dann zu Terephthalsäure (WARREN DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* **121**, 88). Wird beim Zutropfen von rauchender Salpetersäure unter Vermeidung von Erhitzung in Cuminsäure verwandelt (GER., CAH.). Beim Eintropfen von Cuminol in ein gut gekühltes Gemisch von 2 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure entsteht 3-Nitro-cuminol (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 76; WIDMAN, *B.* **15**, 167). Bei der Oxydation von Cuminol mit alkal. Permanganatlösung entsteht Cuminsäure (R. MEYER, *A.* **219**, 244). Cuminol, auf geschmolzenes Ätzkali getropft, geht in Cuminsäure über (GER., CAH.; BEILSTEIN, KUPFER, *A.* **170**, 302). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Cuminol entstehen Cuminalkohol und Cuminsäure (KRAUT, *A.* **92**, 66; vgl. GER., CAH.). Bei der Reduktion von Cuminol mit Natriumamalgam entstehen Cuminalkohol und Hydrocuminoin (CHURCH, *A.* **128**, 300; BÖSLER, *B.* **14**, 324; vgl. CLAUS, *A.* **137**, 104). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung entstehen Hydrocuminoin, Isohydrocuminoin und ein teeriges Produkt (LAW, *Soc.* **89**, 1514, 1526). Bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung entstehen Cymol, Cuminalkohol, 4.4'-Diisopropyl-stilben und die beiden Hydrocuminoine (LAW, *Soc.* **91**, 760). Bei der Einw. von Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung entsteht Hydrocuminoin (RAAB, *B.* **10**, 54), mit Zinn und alkoh. Salzsäure Desoxycuminoin (BÖSLER, *B.* **14**, 325). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem Destillieren über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LUGININ, *C. r.* **64**, 785; *J.* **1867**, 699). Einw. von Chlor auf Cuminol: GERHARDT, CAHOURS, *A. ch.* [3] **1**, 82; *A.* **38**, 84. Leitet man H_2S in eine alkoh., mit alkoh. Salzsäure versetzte Cuminollösung bei —15°, so erhält man α-Trithiocuminaldehyd (Syst. No. 2952) (WÖRNER, *B.* **29**, 150). Cuminol verbindet sich mit Alkalidisulfit und mit Ammoniumdisulfit (BERTAGNINI, *A.* **85**, 275). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Cuminol mit 1,5 Mol.-Gew. unterphosphoriger Säure in Alkohol im Kohlendioxydstrome erhält man Bis-[α-oxy-cuminyl]-unterphosphorige Säure $[C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)]_2PO_2H$ (S. 322); mit viel überschüssiger unterphosphoriger Säure entsteht [α-oxy-cuminyl]-unterphosphorige Säure $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot PO_2H_2$ (S. 321) (VILLE, *Bl.* [3] **2**, 206; *A. ch.* [6] **23**, 333). — Cuminol gibt beim Erhitzen mit Aceton und wenig Chlorzink bei 140° 1.2-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(4) $\begin{matrix} C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C - CH_2 \\ \| \\ C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C - CH_2 \end{matrix} \!\!>\!CO$ (?) (Syst. No. 655) (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1628). Bei der Kondensation von Cuminol mit Aceton und Natronlauge erhält man je nach den Bedingungen Cuminalaceton (S. 378) oder Dicuminalaceton (Syst. No. 655) (CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 147). Cuminol kondensiert sich mit Methyläthylketon bei Gegenwart von Alkali zu γ-Oxo-α-[4-isopropylphenyl]-α-amylen, bei Gegenwart von HCl zu γ-Oxo-β-methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-butylen (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 257, 261). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908** I, 637. Gibt beim Erwärmen mit Anisaldehyd und KCN in 80%igem Alkohol 4-Methoxy-4'-isopropyl-benzoin (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1690). Liefert mit 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon (Chinacetophenonmonomethyläther) und NaOH in Alkohol das Natriumsalz des 6-Methoxy-4'-isopropyl-flavanons-(4), mit 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Resacetophenonmonomethyläther, Päonol) das des 2'-Oxy-4'-methoxy-4-isopropyl-chalkons $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3669, 3671). Kondensiert sich in analoger Weise mit 1-Oxy-2-acetyl-naphthalin zu 1-Oxy-2-[4-isopropyl-cinnamoyl]-naphthalin (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3675). Beim Erhitzen von Cuminol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150—160° entstehen p-Isopropyl-zimtsäure (Syst. No. 949) (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2015) und Hydrocuminoindiacetat (WIDMAN, *B.* **19**, 256). Cuminol liefert mit α-Brom-buttersäure-ester in Gegenwart von Zink ein Produkt, bei dessen Zersetzung mit Wasser und H_2SO_4 β-Oxy-α-äthyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure-ester entsteht (KALISCHEW, Ж. **37**, 905; *C.* **1906** I, 347). Gibt beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und Natriumacetat auf 250° (MICHAEL, *Am.* **1**, 314) oder bei längerem Erhitzen mit Phenylessigsäure im Druckrohr auf 300° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 177) 4-Isopropyl-stilben. Durch Kondensation von Cuminol mit Teraconsäureester mittels alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes durch kochendes Barytwasser entstehen zwei stereoisomere α.α-Dimethyl-δ-[4-isopropyl-phenyl]-fulgensäuren $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$ und außerdem vielleicht — nur in einem einzigen Falle beobachtet — α-Cuminal-γ.γ-dimethyl-paraconsäure $\begin{matrix} (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C - CH \cdot CO_2H \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (STOBBE, LEUNER, *B.* **38**, 3897; STOBBE, *A.* **380**, 27). Leitet man in die äther. Lösung von Cuminol und Mandelsäurenitril Chlorwasserstoff, so

entsteht das salzsaure Salz des 5-Phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-oxazols (Syst. No. 4200), analog entsteht mit Anisaldehyd-cyanhydrin das salzsaure Salz des 5-[4-Methoxy-phenyl]-2-[4-isopropyl-phenyl]-oxazols (Syst. No. 4227) (MINOVICI, *B.* **29**, 2101). Cuminol liefert, mit Phenylbrenztraubensäure mittels HCl bei Winterkälte kondensiert, zwei stereoisomere α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactone, bei 30—50° nur die niedrigschmelzende Modifikation dieser Lactone (ERLENMEYER jun., KEHREN, *A.* **333**, 250). Gibt beim Erwärmen mit Hippursäure in Gegenwart von Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolon $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \overset{}{—} N = C \cdot C_6H_5$ / CO——O (E. jun., MATTER, *A.* **337**, 278). Liefert mit γ-Picolin und $ZnCl_2$ bei 250—260° 4-[4-Isopropyl-styryl]-pyridin (FREUND, *B.* **39**, 2833).

Cuminol-dimethylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Flüssig. Kp: 244—245°. D^{15}: 1,0633.

Cuminol-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylacetal (s. o.) (CLAISEN, *B.* **31**, 1015). — Flüssig. Kp: 257—259°. D^{15}: 0,9254.

Cuminol-diisoamylacetal $C_{20}H_{34}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Cuminaldazin (S. 321) mit Isoamylnitrit in Äther bei Gegenwart von Acetylchlorid (FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **40**, 2012). — Helles Öl.

Cuminol-dithymylacetal $C_{30}H_{38}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH[O \cdot C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)]_2$. *B.* Aus p-Isopropyl-benzalchlorid (Bd. V, S. 423), Thymol und Ätzkali in Alkohol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 13; *Z.* **1869**, 43). — Tafeln. F: 157°.

Cuminal-diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Isopropyl-benzalchlorid und Silberacetat (SIEVEKING, *A.* **106**, 258). — Krystalle.

Cuminol-schwefligsaures Natrium $C_{10}H_{13}O_4SNa = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. *B.* Aus Cuminol mit Natriumdisulfitlösung (BERTAGNINI, *A.* **85**, 276). — Nadeln mit 1 H_2O. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Wasser. Unlöslich in konz. Alkalisulfitlösung. Die wäßr. Lösung ist sehr unbeständig.

Cuminol-methylimid, Cuminal-methylamin $C_{11}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminol und 33%iger Methylaminlösung (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 413). — Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{14}: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Methyl-isocuminaldoxim $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{——} N \cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

Cuminol-äthylimid, Cuminal-äthylamin $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cuminol mit Äthylaminlösung (SCHWABBAUER, *B.* **35**, 414). — Goldgelbes Öl. Kp_{19}: 149°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Carbaminyl-isocuminaldoxim $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{——} N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

N.N'-Dicuminal-äthylendiamin $C_{22}H_{28}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* **20**, 270). — Nadeln. F: 63—64°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Wird durch Säuren in seine Komponenten zerlegt.

Hydrocuminamid $C_{30}H_{36}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniak unter Druck in die Lösung von 1 Vol. Cuminol in 1 Vol. absol. Alkohol und viel absol. Äther, bringt die Flüssigkeit in ein Kältegemisch zum Krystallisieren und stellt sie dann über H_2SO_4 unter die Luftpumpe (UEBEL, *A.* **245**, 304; vgl. BORODIN, Ж. **5**, 387; *B.* **6**, 1253; SIEVEKING, *A.* **106**, 259). — Nadeln. F: 65° (U.). Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther (UE.). Geht beim Erhitzen in das isomere Triisopropyl-amarin $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH$ / $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$N$ $\rangle C \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ (Syst. No. 3491) über (B.).

Cuminal-bis-acetamid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid auf 170—180° (RAAB, *B.* **8**, 1150). — Nadeln. F: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen in verd. Salzsäure in Cuminol, NH_4Cl und Essigsäure.

Cuminaldiharnstoff $C_{12}H_{18}O_2N_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer Lösung von Cuminol und Harnstoff in verd. Alkohol (BIGINELLI, *G.* **23** I, 372). — Krystallpulver. F: 175—176°.

Cuminaldoxime $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$.

a) ***Cumin-syn-aldoxim, β-Cuminaldoxim*** $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad N \cdot OH$

B. Durch Erwärmen von Cuminol mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas absol. Alkohol und Zerlegung des abgeschiedenen salzsauren Salzes mit Sodalösung (BECKMANN, *A.* **365**, 202). Durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung der anti-Form und Zerlegen des ausgeschiedenen salzsauren Salzes mit Sodalösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2175). — Prismen (aus Äther). F: 112°; leicht löslich in Äther (G., *B.* **23**, 2175). — Alkylierungsgeschwindigkeit: G., *Z. El. Ch.* **14**, 581. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ blutrote, mit Kupferacetat gelbgrüne bis olivgrüne Färbung (BECK, HASE, *A.* **355**, 31). — $2C_{10}H_{13}ON + AgNO_3$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Wenig explosiv (BECK, H.).

Chloral-cumin-syn-aldoxim $C_{12}H_{14}O_2NCl_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Cumin-syn-aldoxim und Chloral (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77°.

Bromal-cumin-syn-aldoxim $C_{12}H_{14}O_2NBr_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Cumin-syn-aldoxim und Bromal (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). — Krystalle (aus Ligroin). F: 85°.

Acetat des Cumin-syn-aldoxims $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Cumin-syn-aldoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 524). — F: 60—61°.

b) ***Cumin-anti-aldoxim, α-Cuminaldoxim*** $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H$
$\qquad\qquad\qquad\qquad HO \cdot N$

B. Aus Cuminol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Sodalösung unter Zusatz von Alkohol (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2994). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 52° (WE.), 58° (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2175), 58—59° (WALLACH, *A.* **340**, 6), 61° (BECKMANN, *B.* **37**, 3044). Siedet unter teilweiser Zersetzung (WE.). Schwer löslich in heißem Wasser (WE.). — Wird beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung in salzsaures Cumin-syn-aldoxim umgewandelt (G., *B.* **23**, 2175). Gibt bei der Destillation mit PbO p-Isopropylbenzonitril (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Liefert mit Methyljodid und methylalkoh. Natriummethylat den O-Methyläther (G., *B.* **23**, 2175). Geschwindigkeit dieser Reaktion: G., *Z. El. Ch.* **14**, 581.

Cumin-anti-aldoxim-methyläther $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Cumin-anti-aldoxim, gelöst in Methylalkohol, mit Natriummethylat und Methyljodid (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2175). — Öl. Kp_{705}: 245—246°.

Chloral-cumin-anti-aldoxim $C_{12}H_{14}O_2NCl_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Cuminaldehyd und Chloralhydroxylamin (Bd. I, S. 624) (BECK, HASE, *A.* **355**, 42). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 63°.

Bromal-cumin-anti-aldoxim $C_{12}H_{14}O_2NBr_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Cumin-anti-aldoxim und Bromal (BECK, HASE, *A.* **355**, 38). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 75°.

N-Methyl-isocuminaldoxim $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{—} N \cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4194.

N-Carbaminyl-isocuminaldoxim $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \underset{O}{—} N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4194.

Dicuminalhydrazin, Cuminaldazin $C_{20}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und Hydrazinsulfatlösung unter Sodazusatz (KNÖPFER, *M.* **30**, 32). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (GATTERMANN, *A.* **347**, 381), 109—110° (K.). — Liefert bei der Einw. von Isoamylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid Cuminol-diisoamylacetal (FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **40**, 2012). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon des Cuminols (K.).

Cuminol-semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol); Platten (aus absol. Alkohol). F: 201—202° (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 55), 206—208° (Zers.) (LAW, PERKIN, *Chem. N.* **92**, 67), 210—211° (WALLACH, *A.* **340**, 6). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (L., P.).

[α-Oxy-cuminyl]-unterphosphorige Säure $C_{10}H_{15}O_3P = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot PHO \cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 10 g Cuminol mit 50 ccm 90 vol.-%igem Alkohol und 17,8 g H_3PO_2, gelöst in Wasser zu 48 ccm, auf 70—75°, zuletzt 80—85° im Kohlendioxydstrom (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 337). — Tafeln. F: 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert $AgNO_3$.

Bis-[α-oxy-cuminyl]-unterphosphorige Säure $C_{20}H_{27}O_4P$ = $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 20 g Cuminaldehyd, gelöst in 40 ccm 90 vol.-%igem Alkohol, mit 6,7 g H_3PO_2, gelöst in Wasser zu 18 ccm, auf 85—90° im Kohlendioxydstrom (VILLE, *Bl.* [3] **2**, 206; *A. ch.* [6] **23**, 334). — Krystallkörner. Schmilzt gegen 140°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2. — $BaC_{20}H_{25}O_4P + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

2-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd, 2-Nitro-cuminol $C_{10}H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure durch Permanganatlösung (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2019). — Liefert mit Aceton und Natronlauge einen blauen Farbstoff.

3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd, 3-Nitro-cuminol $C_{10}H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Beim Eintropfen von Cuminol in eine stark gekühlte Mischung von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 76; WIDMAN, *B.* **15**, 167). Beim Behandeln von Äthyl-cuminyl-äther mit rauchender Salpetersäure (ERRERA, *G.* **14**, 285). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 54° (L., ST.). Wahrscheinlich triklin (DITSCHEINER, *B.* **12**, 77; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 722). — Bei gleichzeitigem Einleiten von H_2S und von HCl in die alkoh. Lösung von 3-Nitro-cuminol entsteht β-Tris-[3-nitro-thiocuminol] (Syst. No. 2952) (WÖRNER, *B.* **29**, 156).

Trimere Thiocuminole, Tris-thiocuminole $C_{30}H_{36}S_3$ =
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH-S$
S ⟩CH·$C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ s. Syst. No. 2952.
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH-S$

Cuminol-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal $C_{24}H_{24}O_4N_2S_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus der Zinkverbindung des 4-Nitro-benzylmercaptans und Cuminol in mit HCl gesättigtem Alkohol (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2008). — Prismatische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 84°.

18. ***4²-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-p-tolyl-propan, α-p-Tolyl-propionaldehyd, p-Methyl-hydratropaaldehyd*** $C_{10}H_{12}O$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung von Cymol mit Chromylchlorid $C_{10}H_{14} + 2CrO_2Cl_2$ durch Behandlung mit Wasser, neben Methyl-p-tolyl-keton (v. RICHTER, SCHÜCHNER, *B.* **17**, 1932; ERRERA, *G.* **19**, 531; **21 I**, 77, 89; v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1075; vgl. ÉTARD, *A. ch.* [5] **22**, 261). Aus α-Terpinen durch Einw. von Chromylchlorid in CS_2 und Zersetzung der hierbei entstehenden Cymolverbindung $C_{10}H_{14} + 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser, neben Methyl-p-tolyl-keton (HENDERSON, CAMERON, *Soc.* **95**, 969). In gleicher Weise aus Dipenten (Bd. V, S. 137—139), neben Methyl-p-tolyl-keton (H., *Soc.* **91**, 1872; H., C.). Durch Einw. von 25%iger Schwefelsäure auf α-Methyl-α-p-tolyl-äthylenglykol (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261). Aus Methyl-p-tolyl-glycidsäure $\overset{CH_3}{CH_3\cdot C_6H_4}$⟩C—CH·$CO_2H$ (C und CH über O verbrückt) durch Erhitzen mit Wasser (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216; D. R. P. 174239; *C.* **1906 II**, 1297; vgl. CLAISEN, *B.* **38**, 701; AUWERS, *B.* **39**, 3762). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig (v. RI., SCH.). Erstarrt nicht in der Kälte (ÉT.). Kp: 227—228° (A.), 222—223° (v. RI., SCH.), 219—221° (T.); Kp_{760}: 222—224° (korr.) (v. M., RO.); Kp_{755}: 221—222° (H.; H., C.); Kp_{19}: 107—108° (D.). D^{13}: 0,9941 (v. RI., SCH.); D_{20}^{20}: 0,984 (H., C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (H., C.). n_D^{20}: 1.51436 (H., C.). — Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd p-Methyl-hydratropasäure (v. M., Ro.). Wird von verd. Salpetersäure oder Kaliumpermanganatlösung zu p-Toluylsäure oxydiert (H., C.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (v. M., Ro.). Färbt fuchsinschweflige Säure violettrot (v. M., Ro.).

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_{10}H_{13}O_4SNa$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Blättchen (aus disulfithaltigem Wasser oder aus Alkohol) (v. RICHTER, SCHÜCHNER, *B.* **17**, 1933).

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 159—160° (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216; D. R. P. 174239; *C.* **1906 II**, 1297), 156—157° (HENDERSON, *Soc.* **91**, 1874), 155—157° (AUWERS, *B.* **39**, 3762), 152° (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261). Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Methylalkohol (H.).

19. ***1¹-Oxo-1.4-diäthyl-benzol, Methyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, p-Äthyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1558). Aus α.γ-Dioxo-α.γ-bis-[4-äthyl-phenyl]-propan (Syst. No. 677a) beim Schmelzen mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 700). — Kp: 235° (B., A.); Kp_{760}: 236°; Kp_{23}: 130° (K., L.). D^0: 0,9719 (B., A.); D_4^{20}: 0,991 (K., L.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methyl-[4-äthyl-phenyl]-

carbinol (K., *B.* **35**, 2250). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O + H_3PO_4$. Zerfließliche Krystalle. F: ca. 30° (K., L.).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[p-äthyl-phenyl]-keton durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreier Soda in Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2250). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°.

Chlormethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-p-äthyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid, Äthylbenzol und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3261; AUWERS, *B.* **39**, 3759). — Nadeln (aus Alkohol); Schuppen (aus Petroläther beim Verdunsten). F: 38—39° (A.), 37—39° (KU., KO.). Kp_8: 145—148°; Kp_{10}: 147—150° (A.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (A.).

Semicarbazon $C_{11}H_{14}ON_3Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2Cl):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 153—154° (AUWERS, *B.* **39**, 3759).

20. ***1²-Oxo-1.4-diäthyl-benzol, 4-Äthyl-phenylacetaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 10 g 4-Äthyl-benzoylcarbinol und 10 g Na_2CO_3 in 300 ccm Alkohol + 300 ccm Wasser unter Einleiten von CO_2 in 2—3 Tagen 1 kg 2%iges Natriumamalgam und behandelt das entstandene Glykol mit konz. Schwefelsäure (AUWERS, *B.* **39**, 3760). — Farbloses Öl.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 162—164° (AUWERS, *B.* **39**, 3760).

21. ***4¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, asymm. Acetyl-o-xylol, Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 409). Aus α-Chlor-β-[3.4-dimethyl-phenyl]-α-propylen durch Oxydation in Aceton mit wäßr. $KMnO_4$ (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 306); Bei 1-stdg. Erwärmen von Campher mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 105—110° (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 81). Beim Erhitzen von Fenchon mit konz. Schwefelsäure auf 80° (MARSH, *Soc.* **75**, 1058). Aus α.γ-Dioxo-α.γ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 701). — Flüssig. Kp: 243° (C.); Kp_{766}: 250,5—251° (korr.) (JAWELOW, *B.* **39**, 1198 Anm. 2); Kp_{760}: 246—247°; Kp_{310}: 212,5—213° (AR., KI.). D°: 1,0185 (B., AUG.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (C.). — Wird von $KMnO_4$ zu 3.4-Dimethyl-benzoesäure oxydiert (C.). Gibt mit Zinkstaub und Kalilauge Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol (C.). Liefert beim Kochen mit Jod, Phosphor und Wasser 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol (C.). Chlorwasserstoff erzeugt [3.4-Dimethyl-phenyl]-[3.4.α-trimethyl-styryl]-keton (Syst. No. 654) (C.). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O + H_3PO_4$. F: 97° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1560).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und viel überschüssigem Kali in verd. Alkohol (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 83). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 84,5—85°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in den meisten üblichen Solvenzien.

Acetat des Oxims $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim mit Acetylchlorid (AR., KI.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Eisessig oder Xylol). F: 233—234° (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 306).

Methyl-[6-chlor-3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Chlor-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. 4-Chlor-1.2-dimethyl-benzol, 2 Tln. Acetylchlorid und 3 Tln. $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 31). — Flüssig. Kp: 275—276°.

Oxim $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-3.4-dimethyl-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 32). — Säulen (aus Alkohol). F: 134°.

Chlormethyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus o-Xylol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Nadeln. F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methyl-[eso-brom-3.4-dimethyl-phenyl]-keton, eso-Brom-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton und Brom in Chloroformlösung unter Kühlung (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 86). — Tafeln (aus kaltem Petroläther). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **63**, 88; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 754). F: 63—64° (A., K.).

Oxim $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[eso-brom-3.4-dimethyl-phenyl]-keton mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* **63**, 89). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109—110°.

22. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, eso-Acetyl-p-xylol, Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man überschichtet 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und gießt allmählich ein Gemisch aus 100 g p-Xylol und 75 g Acetylchlorid hinzu (CLAUS, WOLLNER, *B.* **18**, 1856). Aus 75 g Acetylchlorid, 100 g p-Xylol und 60 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (GUERBET, *C. r.* **125**, 35). Aus $a.\gamma$-Dioxo-$a.\gamma$-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan durch Erhitzen mit sehr konz. Natronlauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 702). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —14° (C.). Kp: 224—225° (C.); Kp_{766}: 230,4—231° (korr.) (JAWELOW, *B.* **39**, 1198 Anm. 2); Kp_{760}: 232—233° (korr.); Kp_{18}: 112° (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1300). Mit Wasserdampf flüchtig (C., W.). D^0: 1,0154 (B., AUG.); D^{19}: 0,9962 (C., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol (C., W.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,12) 2.5-Dimethyl-benzoesäure und 4-Methyl-isophthalsäure (Syst. No. 979) (C., W.; vgl. C., *B.* **19**, 233). Liefert mit verd. Permanganatlösung zunächst 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291), dann 2.5-Dimethyl-benzoesäure und 4-Methyl-isophthalsäure (C., W.). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O + H_3PO_4$. *B.* Durch Eintragen des Ketons in sirupöse Phosphorsäure (K., A.). Krystalle. F: 82—83°. Schwer löslich in kaltem Äther. Liefert bei 6—8-stdg. Kochen geringe Mengen p-Xylol.

Oxim $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. F: 58° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 479 Anm.).

Chlormethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-2.5-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und p-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 579; COLLET, *Bl.* [3] **17**, 509). — Nädelchen. F: 32° (K.), 31—32° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (C.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Trimellitsäure (C.).

Methyl-[4(?)-brom-2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 4-(?)-Brom-2.5-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Brom-p-xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3770). — Krystalle. F: 39°. Kp: 270—275°.

23. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, asymm. Acetyl-m-xylol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **19**, 230). Durch Erhitzen von 2,25 Tln. m-Xylol mit 3 Tln. Eisessig und 4,5 Tln. $ZnCl_2$ und Zutropfen von 2 Tln. $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] **43**, 120). Durch Erhitzen von $a.\gamma$-Dioxo-$a.\gamma$-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan mit konz. Natronlauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 701). — *Darst.* Ein Gemenge von Xylol und $AlCl_3$ wird unter Eiskühlung tropfenweise mit Acetylchlorid versetzt, während der Kolben evakuiert wird (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 910; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021). Man überdeckt 100 g sublimiertes $FeCl_3$ mit CS_2 und läßt innerhalb $^3/_4$ Stdn. ein Gemisch von 100 g m-Xylol mit 75 g Acetylchlorid zutropfen (MEISSEL, *B.* **32**, 2420). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp: 227—228° (C., *B.* **19**, 230), 241° (BÉ., A.); Kp_{766}: 234° bis 234,8° (korr.) (JAWELOW, *B.* **39**, 1198 Anm. 2); Kp_{760}: 222°; Kp_{13}: 110° (VE.); Kp_{715}: 224° bis 225° (F., H.); Kp_{18}: 125° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562); Kp_{12}: 108° (K., *B.* **35**, 2248). D^{15}: 1,0121 (M.). — Wird von $KMnO_4$ zu 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure oxydiert (C., *B.* **19**, 230; *J. pr.* [2] **41**, 485). Beim Eintragen in 65° warme Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4641) (C., *J. pr.* [2] **41**, 492). Trägt man 2.4-Dimethyl-acetophenon schnell in die 10-fache Menge auf —10° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,52) ein, so daß die Temperatur nicht über 25—30° steigt, so erhält man 3- und 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon, trägt man das Keton in ein auf —10° bis —15° abgekühltes Gemisch von 3 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und 6 Tln. konz. Schwefelsäure ein, so daß die Temperatur nicht über 0° steigt, so entsteht 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-acetophenon (C., *J. pr.* [2] **41**, 493, 500). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure-amid (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 183). Wird von Natrium und Alkohol zu Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol reduziert (K.), desgl. von Natriumamalgam oder von Zinkstaub und alkoh. Kali (C., *J. pr.* [2] **41**, 484). Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure m-Xylol (K., L.). — Gibt mit Diäthyloxalat in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat $a.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-$a.\zeta$-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan (Syst. No. 722) (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2802; *C.* **1910** I, 1026). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_{10}H_{12}O + H_2SO_4$: HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355. — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{12}O + H_3PO_4$. F: 104—105°; leicht löslich in Äther; zerfließt langsam an der Luft (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562).

Chlormethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und m-Xylol in Gegen-

wart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 579). — Blätter. F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyl-[6-brom-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Brom-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf symm. Brom-m-xylol in CS_2 (NOYES, *Am.* **20**, 801). — Öl. Kp: 272—276°.

Methyl-[6-jod-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Jod-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}OI = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Jod-m-xylol durch Einw. von Acetylchlorid + $AlCl_3$ (N., *Am.* **20**, 803). — Kp_{760}: 295—298°; Kp_{25}: 171°.

Methyl-[3-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. bei 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon. — Prismen (aus Eisessig). F: 72° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 499). — Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure oxydiert (CL.).

Methyl-[5-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben einer geringen Menge von 3-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon beim Eintragen von 10 g 2.4-Dimethyl-acetophenon in Portionen von je 5 g in 100 g auf —10° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52); sobald vollständige Lösung eingetreten ist, gießt man in kaltes Wasser und behandelt das ausgeschiedene, bald erstarrende Öl mit kleinen Mengen kalten 90%igen Alkohols, in dem 3-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon leichter löslich ist als 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. Sublimiert in Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem verd. Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure. Gibt mit $KMnO_4$ 5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure und 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure.

Methyl-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man trägt in kleinen Portionen 1 Tl. 2.4-Dimethyl-acetophenon in ein auf —10° bis —15° gekühltes Gemisch aus 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und 6 Tln. konz. Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf; daneben entsteht in geringer Menge Bis-[3.5-dinitro-2.4-dimethyl-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4641), das beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Äther ungelöst bleibt (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 500). — Blaßgelbe Nadeln. F: 96°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Explosion. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt mit Permanganat 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoesäure.

• 24. ***2^1-Oxo-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von CO + HCl auf Mesitylen bei Gegenwart von $AlCl_3$ + CuCl und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BAYER & Co., D. R. P. 98706; *C.* **1898** II, 952; GATTERMANN, *A.* **347**, 374). Aus Mesitylen durch Einw. von Blausäure und HCl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zerlegung des Reaktionsproduktes durch Eis und Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 462). Durch Behandlung von Mesitylen mit Nickelcarbonyl bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Salzsäure (DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 219). Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure durch Destillation, neben 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure (FEITH, *B.* **24**, 3544). Aus seinem Anil (Syst. No. 1604), das beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Anilin entsteht, durch Einw. von verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157). — Krystalle. F: 14° (BOU.). Kp: 237° (BAY. & Co.); Kp_{10}: 117° (BOU.).

Dimethylacetal $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim 48-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd mit der 5-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **31**, 548). — Farbloses Öl, das in festem CO_2 + Äther krystallinisch erstarrt. Kp_{741}: 242—243° (korr.).

Oxime $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH{:}N \cdot OH$.

a) ***syn-Form*** $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot \underset{N \cdot OH}{\overset{}{C \cdot H}}$. *B.* Aus Mesitylen und Knallquecksilber in Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid, neben 2.4.6-Trimethyl-benzonitril (SCHOLL, KAČER, *B.* **36**, 330). Neben viel anti-Form (S. 326) aus 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd mit alkal. Hydroxylaminlösung (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 747). Durch Sättigen der äther. Lösung der anti-Form mit HCl und Zerlegen des ausgeschiedenen salzsauren Salzes mit Sodalösung (H., L.). — Nadeln. F: 180—181° (SCH., K.), 179° (H., L.). In allen üblichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer als die anti-Form löslich (H., L.). — Geht bei längerer Behandlung mit HCl in Äther teilweise in die anti-Form über (H., L.). Gibt mit PCl_5, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder mit überschüssiger Natronlauge sowie mit Essigsäureanhydrid 2.4.6-Trimethyl-benzonitril (H., L.).

b) *anti-Form* $C_{10}H_{13}ON = \begin{matrix}(CH_3)_3C_6H_2\cdot C\cdot H \\ HO\cdot N\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben wenig syn-Form aus 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 2 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung (FEITH, *B.* **24**, 3544; HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 747). — Prismen (aus Äther). F: 124° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (F.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Kalilauge nicht verändert (H., L.). Geht beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in die syn-Form und weiter in 2.4.6-Trimethyl-benzonitril über (H., L.). Liefert mit nicht überschüssigem PCl_5 bei niederer Temperatur neben 2.4.6-Trimethyl-benzonitril Formmesidid $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CHO$, mit überschüssigem PCl_5 neben dem Nitril die Verbindung $[(CH_3)_3C_6H_2N:CHCl]_2$ (s. bei Formmesidid, Syst. No. 1705) (H., L.).

Acetat des anti-Oxims $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-benzantialdoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, LUCAS, *B.* **28**, 746). — Krystalle. F: 68°. — Zerfällt beim Erwärmen mit Soda in Essigsäure und 2.4.6-Trimethyl-benzantialdoxim.

Azin $C_{20}H_{24}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd wird in wäßr.-alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Hydrazinsulfat bei 60° 30 Minuten geschüttelt und 2 Stdn. stehen gelassen (HARDING, *Am. Soc.* **24**, 1068). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 171° (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157), 167° (H.). Löslich in Äther, Benzol, Aceton, Alkoholen, unlöslich in Wasser (H.). Ist sehr beständig (H.).

25. ***5¹-Oxo-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 3.4.5-Trimethyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Trimethyl-benzylalkohol mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (KRÖMER, *B.* **24**, 2413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°.

26. ***1.2.5-Trimethyl-3-methylen-cyclohexadien-(1.5)-on-(4)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C(:CH_2) \\ CH{=\!=}C(CH_3)\end{matrix}{>}CO$. *B.* Beim Schütteln von 10 g 3¹-Brom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol in Äther mit 3%iger Natronlauge, neben einer trimeren Verbindung (s. u.) (ZINCKE, v. HOHORST, *A.* **353**, 368). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in Äther, Benzol, ziemlich schwer in Benzin, Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. Verharzt in Lösung im Sonnenlicht. Wenig reaktionsfähig.

Verbindung $C_{30}H_{36}O_3 = [C_{10}H_{12}O]_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Fast farblose Tafeln (aus Benzin). F: 173—174°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Methylalkohol (Z., v. H., *A.* **353**, 368).

6-Brom-1.2.5-trimethyl-3-methylen-cyclohexadien-(1.5)-on-(4) $C_{10}H_{11}OBr = CH_3\cdot C{<}\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C(:CH_2) \\ CBr{=\!=}C(CH_3)\end{matrix}{>}CO$. *B.* Beim Schütteln von 10 g 6.3¹-Dibrom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol in 100 ccm Äther mit 3%iger Natronlauge, neben einer trimeren Verbindung (Z., v. H., *A.* **353**, 375). — Gelbe Krystalle (aus Benzin). F: 155°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, schwer in Benzin und Alkohol. — Geht in Lösung im Sonnenlicht in eine dimere Verbindung (s. u.) über. Sehr indifferent.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2Br_2 = [C_{10}H_{11}OBr]_2$. *B.* Aus 6-Brom-1.2.5-trimethyl-3-methylencyclohexadien-(1.5)-on-(4) in Äther im Sonnenlicht (Z., v. H.). — Weiße Nädelchen (aus Aceton). F: 142—142,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform; unlöslich in Alkali.

Verbindung $C_{30}H_{33}O_3Br_3 = [C_{10}H_{11}OBr]_3$. *B.* s. bei 6-Brom-1.2.5-trimethyl-3-methylencyclohexadien-(1.5)-on-(4). — Gelblich weiße Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 255—257°; schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Benzol; sehr indifferent (Z., v. H.).

27. ***1¹-Oxo-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von CO + HCl auf die benzolische Lösung von Pseudocumol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und CuCl und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis (GATTERMANN, *A.* **347**, 375). Aus 5²-Chlor-1.2.4-trimethyl-5-vinyl-benzol (Bd. V, S. 501), in Aceton mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 310). Aus seinem Anil (Syst. No. 1604), das beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Anilin entsteht, mit verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157). — Blätter (aus Alkohol). F: 43,5° (B.), 42° (G.). Kp: 243° (G.); Kp_{10}: 121° (B.). — Färbt sich am Licht gelb und wird im Dunkeln wieder farblos (G.). Beim Nitrieren mit 1 Mol.-Gew. KNO_3 in H_2SO_4 entstehen 3-Nitro- und 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd (G.).

Oxim $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin). F: 102° (G.).

aci-1¹-Nitro-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, ω-Isonitro-durol $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:NO_2H$ s. Bd. V, S. 432.

2.4.5-Trimethyl-benzalhydrazin $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Bis-[2.4.5-trimethyl-benzal]-hydrazin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS,

FRANZEN, *B.* **35**, 3237). — Krystalle. F: 70°. Kp_{14}: 165—166°. Leicht löslich. — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 170—171°. Schwer löslich.

Benzal-[2.4.5-trimethyl-benzal]-hydrazin $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-benzalhydrazin mit Benzaldehyd in Äther (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3238). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Bis-[2.4.5-trimethyl-benzal]-hydrazin $C_{20}H_{24}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 180° (GATTERMANN, *A.* **347**, 376), 181° (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157).

[2.4.5-Trimethyl-benzal]-semicarbazid $C_{11}H_{15}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 243—244° (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 310).

3-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. KNO_3 in konz. Schwefelsäure bei —5° bis —10°, neben 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd (GATTERMANN, *A.* **347**, 380). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°.

6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_3C_6H(NO_2)\cdot CHO$. *B.* s. bei 3-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd. — Fast farblose Blätter (aus Alkohol). F: 142° (GATTERMANN, *A.* **347**, 377). — Liefert in Alkohol mit Aceton und Kali 4.6.7.4'.6'.7'-Hexamethylindigo (Syst. No. 3600) (G.). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-zimtsäure (G.).

3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (G., *A.* **347**, 380). — Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 175°.

28. ***Keto-dihydrodicyclopentadien*** $C_{10}H_{12}O = \begin{array}{l} CH\cdot CH_2\cdot CH - CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ CH \text{———} CH - CH \text{———} CO \end{array}$ (?).

Oxim des Ketodihydrodicyclopentadiens $C_{10}H_{13}ON = C_{10}H_{12}:N\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten durch 1-stdg. Kochen des monomolekularen Dicyclopentadien-nitrosochlorids (Bd. V, S. 496) mit Zinkstaub und Eisessig in Methylalkohol (WIELAND, *B.* **39**, 1496). — Fächerförmige Krystalle (aus wenig Ligroin). F: 88°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure gefällt. — Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht ein nitrilartig riechendes Öl.

Oxim des Nitro-ketodihydrodicyclopentadiens $C_{10}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l} CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot NO_2 \\ CH \text{———} CH\cdot CH \text{———} C:N\cdot OH \end{array}$ (?). *B.* Aus Dicyclopentadien-pseudonitrosit $C_{20}H_{24}O_6N_4$ (Bd. V, S. 496) beim Kochen mit Alkohol (WIELAND, STENZL, *A.* **360**, 321) oder schneller mit einer alkoh. Lösung von Anilin (RULE, *Soc.* **93**, 1561). — Nädelchen (aus Benzol). Erweicht bei 136° und schmilzt bei 138—139° (W., ST.). F: ca. 121° (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform (W., ST.). Löslich in Natronlauge, wird jedoch langsam davon zersetzt (W., ST.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin und ein Nitroketon vom Schmelzpunkt 205° (Zers.) (R.).

29. ***Isocuminaldehyd*** $C_{10}H_{12}O$. *B.* Wurde neben p-Methyl-hydratropaaldehyd erhalten, als ein aus französischem Terpentinöl durch Behandlung mit Brom hergestelltes Cymol durch Chromylchlorid in $C_{10}H_{14} + 2CrO_2Cl_2$ übergeführt und dieses mit Wasser zersetzt wurde; zur Trennung wurden die beiden Aldehyde an $NaHSO_3$ gebunden und die Disulfitverbindungen aus Alkohol umkrystallisiert; das Salz des Isocuminaldehyds ist darin weniger löslich (ÉTARD, *C. r.* **87**, 990; *A. ch.* [5] **22**, 260). — Gleicht im Aussehen und Geruch ganz dem Campher. F: 80°. Kp: 220°. — Oxydiert sich an der Luft zu einer bei 51° schmelzenden Säure.

Die Verbindung konnte von PATERNÒ, SCICHILONE (*G.* **11**, 53) und v. RICHTER, SCHÜCHNER (*B.* **17**, 1934) nicht wieder erhalten werden.

5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***1^1-Oxo-1-n-amyl-benzol, n-Valeryl-benzol, Butyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-pentan, Valerophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus

250 g Benzol, 60 g n-Valerylchlorid und 66 g $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 224). Bei mehrstündigem Kochen von α-Benzoyl-n-valeriansäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit verd. alkoh. Kalilauge (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 161). — Flüssig. Kp_{720}: 236—238° (P., C.); Kp: 248,5° (korr.); Kp_{35}: 144,5° (L.). n_D^{19}: 1,5152 (L.).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus siedendem verd. Alkohol). F: 52—52,5°; löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Petroläther (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 225). — Wird in äther. Lösung durch PCl_5 in ein Gemisch von Benzoesäure-butylamid und n-Valeriansäure-anilid, in dem letzteres vorherrscht, umgelagert (L.).

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 166° (L., *Bl.* [3] **35**, 227).

[δ-Brom-butyl]-phenyl-keton, δ-Brom-valerophenon $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phenyldehydrohexon $C_6H_5\cdot C{<}^{O\cdot CH_2}_{CH\cdot CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 2367) mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* **51**, 731). Aus Phenyldehydrohexoncarbonsäure $C_6H_5\cdot C{<}^{O\text{———}CH_2}_{C(CO_2H)\cdot CH_2}{>}CH_2$ (Syst. No. 2577) mit konz. Bromwasserstoffsäure (P.). — Tafeln (aus Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und Petroläther. — Wird von alkoh. Kali in HBr und Phenyldehydrohexon zerlegt.

[γ.δ-Dibrom-butyl]-phenyl-keton, γ.δ-Dibrom-valerophenon $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von ω-Allyl-acetophenon in Eisessig mit Brom (PERKIN, *Soc.* **45**, 188). — Dickflüssig.

γ.δ.x-Tribrom-valerophenon $C_{11}H_{11}OBr_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von γ.δ-Dibrom-valerophenon in Eisessig mit Brom (P., *Soc.* **45**, 188). — Vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und CS_2.

2. ***1²-Oxo-1-n-amyl-benzol, Propyl-benzyl-keton, β-Oxo-α-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (vgl. auch No. 3). *B.* Durch Erhitzen von buttersaurem und phenylessigsaurem Calcium (LUDLAM, *Soc.* **81**, 1189). Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Butyronitril in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Kp_{755}: 243—244° (L.); Kp: 238—241° (B.). D_0^0: 1,0090 (L.). — Über die Kondensation mit Benzalanilin zur Verbindung $C_3H_7\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) vgl. FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 960. — Das Semicarbazon schmilzt bei 84° (B.).

3. ***1²-Oxo-1-n-amyl-benzol (?), Propyl-benzyl-keton (?), β-Oxo-α-phenyl-pentan (?)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) (vgl. auch No. 2). *B.* Durch Anlagerung von IOH an β-Phenyl-α-amylen (Bd. V, S. 497) und Abspaltung von HI aus dem entstehenden Jodhydrin durch $AgNO_3$ (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 358). — Kp: 237—239°. D°: 0,9889. — Das Semicarbazon bildet Blättchen (aus Benzol), welche bei 189° schmelzen.

4. ***1³-Oxo-1-n-amyl-benzol, Äthyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-styryl-keton (S. 373) mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neben γ.δ-Dioxo-ε.ζ-diphenyl-decan (Syst. No. 677a) (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 969). Durch trockne Destillation von hydrozimtsaurem und propionsaurem Calcium (H., M.). — Öl. Kp_{17}: 128°; Kp: 250—251°. D^{20}: 0,9767. n_D^{20}: 1,50882.

Äthyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-styryl-keton und Brom in Eisessig (H., M., *B.* **35**, 969). — Nädelchen. F: 109—110°.

5. ***1²-Oxo-1-[1¹-metho-butyl]-benzol, Äthyl-α-phenäthyl-keton, γ-Oxo-β-phenyl-pentan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt γ-Phenyl-β-amylen (Bd. V, S. 498) in Alkohol mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd und spaltet aus dem entstandenen Jodhydrin durch Silbernitrat HI ab (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 364; **11**, 144). — Kp: 222—225°. D°: 0,982.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 136° (T., *A. ch.* [8] **10**, 364; **11**, 144).

6. ***1³-Oxo-1-[1¹-metho-butyl]-benzol, δ-Oxo-β-phenyl-pentan, [α-Phenäthyl]-aceton*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Äthylidenaceton (KOHLER, *Am.* **38**, 527). — Öl. Kp_{22}: 132°. — Gibt mit Natriumdisulfit ein krystallinisches, sehr unbeständiges Additionsprodukt.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus δ-Oxo-β-phenyl-pentan und alkoh. Hydroxylaminlösung (K., *Am.* **38**, 527). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 160°.

7. ***1¹¹-Oxo-1-[1¹-metho-butyl]-benzol, α-Oxo-β-phenyl-pentan, α-Phenyl-n-valeraldehyd*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Propyl-phenyl-glycidsäure-äthylester $(C_3H_7)(C_6H_5)C \overset{}{\underset{O}{—}} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Zersetzung der freien Glycidsäure (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216). — Flüssig. Kp_{28}: 122—123°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 115—116°.

8. ***1¹-Oxo-1-[1²-metho-butyl]-benzol, sek.-Butyl-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan, ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Äthyl-phenyl-keton unter Zuhilfenahme von Natriumamid in siedendem Benzol oder Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73). — Flüssig. Kp_{10}: 105—107°.

9. ***1³-Oxo-1-[1²-metho-butyl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan, α-Methyl-α-benzyl-aceton*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von α-methyl-hydrozimtsaurem Calcium mit Calciumacetat (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1884). Durch Reduktion von α-Methyl-α-benzal-aceton (S. 373) mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neben einem Produkt vom Kp_9: 190—210°; Ausbeute: 60% der Theorie (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 970). — Öl. Kp: 238—239° (korr.) (v. MI., R.), 234° (H., MÜ.); Kp_{13}: 110—115° (H., MÜ.). D^{20}: 0,9751; n_D^{20}: 1,50698 (H., MÜ.).

α.β-Dibrom-γ-oxo-β-methyl-α-phenyl-butan $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-α-benzal-aceton und Brom in Eisessig (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 970). — F: 61°. Unlöslich in Wasser. Leicht zersetzlich.

10. ***1¹-Oxo-1-isoamyl-benzol, Isovalerylbenzol, Isobutyl-phenyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan, Isovalerophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 489; SCHROETER, *B.* **40**, 1601; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1020). Aus Propenyl-phenyl-keton (S. 368) bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (KOHLER, *Am.* **42**, 394). Bei der Destillation eines Gemenges von benzoesaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, Ж. **4**, 73; *A.* **162**, 153). Bei mehrstündigem Kochen von α-Benzoyl-isovaleriansäure-äthylester mit verd. alkoh. Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 165). — Flüssig. Kp_{720}: 227—228° (PE., CA.); Kp: 225—226° (Po.); Kp_{25}: 128° (SCH.). $D^{17,5}$: 0,993 (Po.). — Gibt mit gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 190—200° unter Druck α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure-amid und α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 944) (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 198). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Isobutyl-phenyl-carbinol (KLAGES, *B.* **37**, 2316). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten (Po.). Läßt sich durch Einw. von Jodessigester und Magnesium in Benzol, Zersetzung des Reaktionsproduktes mit H_2SO_4 und Verseifung in β-Oxy-β-isobutyl-β-phenyl-propionsäure überführen (SCH.).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Säulen. F: 74° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 490).

Isobutyl-[4-brom-phenyl]-keton, p-Brom-isovalerophenon $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-isobutyl]-[4-brom-phenyl]-keton bei Einw. von alkoh. Kali, neben anderen Produkten (KOHLER, *Am.* **41**, 429). — Platten (aus Methylalkohol). F: 48°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_4Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92°; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (Ko.).

[α-Brom-isobutyl]-phenyl-keton, α-Brom-isovalerophenon $C_{11}H_{13}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylbromid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, STAHEL, *B.* **37**, 1088). — Blättchen (aus Alkohol). F: 47°. — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 135° α-Chlor-β-brom-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen (Bd. V, S. 498).

[α-Brom-isobutyl]-[4-brom-phenyl]-keton, p.α-Dibrom-isovalerophenon $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Brombenzol, α-Brom-isovalerylbromid und $AlCl_3$ (KOHLER, *Am.* **41**, 428). — Nadeln. F: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin, Methylalkohol. — Gibt bei Einw. von alkoh. Kali Isopropyl-[4-brom-phenyl]-diketon und p-Brom-isovalerophenon.

[α.β-Dibrom-isobutyl]-phenyl-keton, α.β-Dibrom-isovalerophenon $C_{11}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrom-isovalerylchlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ bei möglichst niedriger Temperatur (KOHLER, *Am.* **42**, 398). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 81°. — Geht bei Einw. von KI in Alkohol in ω-Isopropyliden-acetophenon (S. 373) über.

11. ***1²-Oxo-1-isoamyl-benzol, Isopropyl-benzyl-keton, γ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Verseifen von α-Phenacetyl-isobuttersäure-äthylester (Syst. No. 1293) mit siedender, wäßr., 30%iger Kalilauge (BLAISE, *C. r.* **132**, 480). — Kp: 234—235°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. F: 140—141° (B., *C. r.* **132**, 480).

12. ***1²-Oxo-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol, β-Oxo-γ-phenyl-pentan, α-Äthyl-α-phenyl-aceton*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von IOH an β-Phenyl-β-amylen (Bd. V, S. 497) und Abspaltung von HI aus dem entstehenden Jodhydrin durch $AgNO_3$ (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 363). — Flüssig. Kp: 215—220°. D⁰: 0,979. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 188° (T., *C. r.* **143**, 650; *A. ch.* [8] **10**, 364).

13. ***1¹'-Oxo-1-[1¹.1²-dimetho-propyl]-benzol, δ-Oxo-β-methyl-γ-phenyl-butan, α-Phenyl-isovaleraldehyd*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CHO$. *B.* Man behandelt γ-Methyl-α-phenyl-α-butylen (Bd. V, S. 497) mit Jod und überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in wäßr. Äther und spaltet aus dem intermediär gebildeten Jodhydrin durch Silbernitrat HI ab (TIFFENEAU, *C. r.* **143**, 649; *A. ch.* [8] **10**, 354). — Flüssig. Kp: 222—225°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 140° (T., *A. ch.* [8] **10**, 355).

14. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, tert.-Butyl-phenyl-keton, α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-propan, ω.ω.ω-Trimethyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Acetophenon durch erschöpfende Methylierung mit CH_3I und gepulvertem Ätzkali bei 100° (NEF, *A.* **310**, 318) oder mit Methyljodid oder -bromid in siedendem Benzol oder Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 72). In analoger Weise aus Isopropyl-phenyl-keton (H., B.). — Bewegliche Flüssigkeit. Riecht charakteristisch (N.), etwas scharf (H., B., *C. r.* **148**, 72). Kp: 219—221°; Kp_{12}: 102° (N.); Kp_{13}: 103—104° (H., B., *C. r.* **148**, 72). $D^{26,4}$: 0,963 (N.). — Wird bei längerem Erhitzen mit KOH auf 160° in Benzol und Trimethylessigsäure zerlegt (N.). Durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zur entstandenen Lösung werden Trimethylessigsäureamid und Benzol erhalten (H., B., *C. r.* **148**, 129).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-phenyl-keton und 2 Mol.-Gew. freiem oder salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (NEF, *A.* **310**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 72), 165° (N.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (N.). — Wird durch konz. Salzsäure bei kurzem Erhitzen gespalten (N.).

15. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-butyl-benzol, 4-Butyryl-toluol, Propyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-butan, p-Methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 100 g Butyrylchlorid, 125 g Toluol und 125 g $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 78). Aus p-Tolunitril und Propylmagnesiumjodid in Äther (BLAISE, *C. r.* **133**, 1217). — Farbloses Öl. Kp: 247—248° (W., H.), 248—250° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (W., H.). — Liefert mit gelbem Schwefelammonium γ-p-Tolyl-buttersäure und ihr Amid (W., H.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 232° (B.).

[α-Brom-propyl]-p-tolyl-keton $C_{11}H_{13}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 200 g Toluol, 50 g α-Brom-butyrylchlorid und 70 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **125**, 305). — Gelbliches, unangenehm riechendes Öl. Kp_{20-25}: 169—173°.

16. ***4³-Oxo-1-methyl-4-butyl-benzol, γ-Oxo-α-p-tolyl-butan, p-Tolubenzyl-aceton*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-p-tolyl-butan $C_{11}H_{12}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-benzalaceton (S. 374) mit der berechneten Menge Brom in CS_2 (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2283). — Schuppen (aus Ligroin). F: 84—85°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-butan $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzalaceton mit Brom in CS_2 (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2284). — Krystalle. F: 112—113°.

17. ***4²-Oxo-1-methyl-4-[4¹-metho-propyl]-benzol, γ-Oxo-β-p-tolyl-butan, α-Methyl-α-p-tolyl-aceton*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-

p-tolyl-glycidsäure-äthylester $(CH_3)(C_7H_7)C\overset{O}{\frown}C(CH_3)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung (DARZENS, *C. r.* **141**, 767). — Flüssig. Kp_{22}: 116—118°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 184—185°.

18. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-isobutyl-benzol, 4-Isobutyryl-toluol, Isopropyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-p-tolyl-propan, p-Methyl-isobutyrophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 120 g Toluol, 100 g Isobutyrylchlorid und 125 g $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 480). — Flüssig. Kp: 235—236° (C.). — Liefert mit gelbem Schwefelammonium bei 200° β-p-Tolyl-isobuttersäure-amid und wenig β-p-Tolyl-isobuttersäure (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 81). — Das Oxim schmilzt bei 92° (C.).

19. ***1¹-Oxo-1-methyl-4-tert.-butyl-benzol, p-tert.-Butyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von p-tert.-Butyl-benzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 70). — Öl. Riecht wie Bittermandelöl. Kp_{25}: 125°. D^0: 0,986.

20. ***1¹-Oxo-1-äthyl-4-propyl-benzol, Methyl-[4-propyl-phenyl]-keton, p-Propyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 60 g Propylbenzol, 75 g Acetylchlorid und 60 g $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* **21**, 2224). — Flüssig. Kp_{765}: 259° (korr.); Kp_{760}: 252°; D^{15}: 0,9785 (W., *B.* **21**, 2224). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu p-Propyl-benzoesäure und weiter zu Terephthalsäure oxydiert (W., *B.* **21**, 2230; **22**, 2278). Gibt mit verd. Salpetersäure (D: 1,07) p-Propyl-benzoesäure; mit Salpetersäure (D: 1,2) viel Terephthalsäure und wenig p-Propyl-benzoesäure (W., *B.* **21**, 2230).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus p-Propyl-acetophenon mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (WIDMAN, *B.* **21**, 2225). — Tafeln (aus Petroläther). F: 43—44°.

Methyl-[3-nitro-4-propyl-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-propyl-acetophenon $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. p-Propyl-acetophenon in ein Gemisch aus 5 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,53) und 5 Tln. konz. Schwefelsäure bei 0° (WIDMAN, *B.* **21**, 2226). — Gelbliches Öl. — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 3-Nitro-4-propyl-benzoesäure oxydiert.

Oxim $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-propyl-acetophenon mit alkoh. Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade (WIDMAN, *B.* **21**, 2227). — Prismen mit Krystallbenzol (aus einer Mischung von Petroläther und ziemlich viel Benzol); Nadeln (aus einer Mischung von viel Petroläther und wenig Benzol). F: 86°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

21. ***4¹-Oxo-1-äthyl-4-propyl-benzol, Äthyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-äthyl-phenyl]-propan, p-Äthyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Ligroin (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1558). — Öl. Riecht intensiv süßlich. Kp: 246°; Kp_{34}: 150°. D_4^{18}: 0,986.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-äthyl-phenyl]-keton beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ in Alkohol (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1558). — Tafeln (aus Ligroin). F: 58—59°.

22. ***1¹-Oxo-1-äthyl-4-isopropyl-benzol, 4-Acetyl-cumol, Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton, p-Isopropyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cumol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* **21**, 2225). — Flüssig. Kp_{756}: 252—254° (korr.). D^{15}: 0,9755.

Oxim $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetyl-cumol mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (WIDMAN, *B.* **21**, 2226). — Vierseitige Tafeln (aus Petroläther). F: 70—71°.

Chlormethyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-p-isopropyl-acetophenon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Cumol mit Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—56°.

Methyl-[3-nitro-4-isopropyl-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Acetyl-cumol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,53) und konz. Schwefelsäure bei 0° (WIDMAN, *B.* **21**, 2227). — Vierseitige Prismen (aus benzolhaltigem Petroläther). F: 49°. Schwer löslich in Petroläther, äußerst leicht in Benzol. — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entstehen 3-Nitro-4-isopropyl-benzoesäure und 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1074).

Oxim $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 116—117°; fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in warmem Benzol (WIDMAN, *B.* **21**, 2228).

23. ***4²-Oxo-1-äthyl-4-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-[4-äthyl-phenyl]-propan, α-[4-Äthyl-phenyl]-propionaldehyd*** $C_{11}H_{14}O$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Methyl-[4-äthyl-phenyl]-glycidsäure-äthylester (Syst. No. 2576) durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 aus der freien Säure (DARZENS, *C. r.* **139**, 1216). — Kp_{20}: 118—120°.

24. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-propyl-benzol, eso-Propionyl-p-xylol, Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan, 2.5-Dimethyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FICKERT, *B.* **19**, 3183). Durch Verseifen von α-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure-äthylester mit kalter wäßr. 3°/₀iger Kalilauge (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 551). — Kp: 238—240° (M.), 237—238° (C., F.). — Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ [2.5-Dimethyl-benzoyl]-essigsäure (Syst. No. 1292) und 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291) (C., F.).

[α-Brom-äthyl]-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton $C_{11}H_{13}OBr$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylchlorid, p-Xylol und $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* **125**, 306). — Gelbliches Öl. Kp_{40-45}: 166—168°. — Gibt mit Anilin α-Anilino-2.5-dimethyl-propiophenon.

25. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-propyl-benzol, asymm. Propionyl-m-xylol, Äthyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, 2.4-Dimethyl-propiophenon*** $C_{11}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 140). — Flüssig. Kp: 238—239°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und CS_2. — $KMnO_4$, in beschränkter Menge angewandt, oxydiert zu 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure und wenig 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

Oxim $C_{11}H_{15}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 73° (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 475 Anm. 1).

[α-Brom-äthyl]-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton $C_{11}H_{13}OBr$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, α-Brom-propionylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (COLLET, *C. r.* **125**, 306). — Gelbliches Öl. Kp_{20-25}: 160—163°.

26. ***2¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-isopropyl-benzol, 2-Methyl-5-isopropyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure durch folgeweises Erhitzen mit Anilin und Spalten des Anils (Kp_{10}: 120°) mit verd. Schwefelsäure (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 912; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 942). — Kp_{760}: 238°; D^0: 0,9988 (V.). — Gibt bei der Kondensation mit Aceton ein nach Safran riechendes Kondensationsprodukt (V.).

27. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-äthyl-benzol, eso-Acetyl-mesitylen, Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trimethyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Mesitylen mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 138; V. ME., MOLZ, *B.* **30**, 1271). Aus α.γ-Dioxo-α.γ-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan (Syst. No. 677a) durch Erhitzen mit konz. Alkalilauge auf 300° (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 703). — Flüssig. Kp_{758}: 237° (BÉ., AU.); Kp: 235—236° (D., V. ME.), 235° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 504). D^0: 0,9889 (BÉ., AU.); D_4^{18}: 0,9859 (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1008). — Als Produkte der Oxydation des Acetylmesitylens mit alkal. Permanganatlösung wurden erhalten 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (CL.; D., V. ME.; V. ME., MOLZ; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 377), 2.4.6-Trimethyl-mandelsäure (V. ME., MOLZ; VAN SCHE.) und eine Säure $C_{11}H_{10}O_5$ (?), welche bei 220—222° unter Zersetzung schmilzt (VAN SCHE.). Acetylmesitylen liefert beim Stehen mit konz. Salpetersäure Bis-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]-furoxan $C_{22}H_{22}O_4N_2$ (Syst. No. 4641) (BAUM, *B.* **28**, 3211). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol (KL., AL., *B.* **31**, 1008). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 260—280° im Druckrohr 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure-amid und 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 185). Liefert beim Erwärmen mit alkal. Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade kein Ketoxim; beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 160° erhält man N-Acetyl-mesidin (Syst. No. 1705) (FEITH, DAVIES, *B.* **24**, 3546). Reagiert nicht mit Hydrazinhydrat (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 158) und nicht mit Phenylhydrazin (BAUM, *B.* **28**, 3209). Liefert keine Additionsverbindung mit Phosphorsäure (KL., AL., *B.* **31**, 1301). Wird beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure quantitativ in Essigsäure und Mesitylen gespalten (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1554). Gibt mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ Dipropionyl-

mesitylen (WEIL, *B.* **30**, 1286; vgl. dazu KL., LI., *B.* **32**, 1552). — $C_{11}H_{14}O + AlBr_3$. *B.* Aus Acetylmesitylen und $AlBr_3$ in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 251). Hellgelbe Platten. Sehr wenig löslich in CS_2 und Benzol.

Verbindung von Acetylmesitylen mit Äthylmagnesiumjodid $C_{11}H_{14}O + C_2H_5MgI + (C_2H_5)_2O$. Krystallinisches Pulver. Zerfällt mit verd. Schwefelsäure unter Rückbildung von Acetylmesitylen und Äther (KL., *B.* **35**, 2635, 2645).

Chlormethyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Mesitylen, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 510). — Krystalle. F: 68,5°; löslich in Alkohol (C.). — Überführung in Oxim oder Hydrazon gelingt nicht (KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 389). — $C_{11}H_{13}OCl + AlBr_3$. Krystalle (KOHLER, *Am.* **27**, 252).

28. ***5¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-5-äthyl-benzol, 5-Acetyl-pseudocumol, Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-acetophenon*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudocumol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 509) oder in Ligroin (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1005). Aus α-Chlor-β-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-α-propylen (Bd. V, S. 503) durch Oxydation in Aceton mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 312). — F: 11° (v. SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 330), 10° (C.). Kp: 246—247° (C.), 247—248° (KL., A.); Kp_{20}: 137—138° (KL., A.). D_4^{19}: 1,001 (KL., A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Eisessig, Benzol (C.). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ unterhalb 15° entsteht 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1292) (C.; v. SCH.). — Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 260° bis 280° im Druckrohr 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure-amid und 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 184). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-carbinol (KL., A., *B.* **31**, 1005). — Verbindung mit Schwefelsäure $C_{11}H_{14}O + H_2SO_4$. Vgl. darüber HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355. — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{11}H_{14}O + H_3PO_4$. F: 132—133°; ziemlich schwer löslich in kaltem Äther (KL., A., *B.* **31**, 1301).

Oxim $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ in Alkohol (KLAGES, ALLENDORF, *B.* **31**, 1005). — Krystalle (aus Ligroin). F: 85—86°.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 313). — Rechteckige Tafeln (aus Alkohol). F: 204°.

Chlormethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, ω-Chlor-2.4.5-trimethyl-acetophenon $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Pseudocumol und Chloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Blättchen. F: 76°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Brommethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, ω-Brom-2.4.5-trimethyl-acetophenon $C_{11}H_{13}OBr = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pseudocumol und Bromacetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KU., *B.* **30**, 1714). — Säulen (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

29. ***1¹-Oxo-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, 2.3.4.5-Tetramethyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_4C_6H \cdot CHO$. *B.* Aus dem monomeren oder dimeren 1¹.1¹-Dichlor-1.1.2.5-tetramethyl-4-methylen-cyclohexadien-(2.5) (Bd. V, S. 443) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure unter Kühlung (AUWERS, KÖCKRITZ, *A.* **352**, 316). — Krystalle. F: 39°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Oxydiert sich an der Luft. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.3.4.5-Tetramethyl-benzoesäure.

Semicarbazon $C_{12}H_{17}ON_3 = (CH_3)_4C_6H \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230° (A., K., *A.* **352**, 317).

6. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-hexyl-benzol, n-Capronyl-benzol, n-Amyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-hexan, Caprophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzol, n-Capronylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHROETER, *B.* **40**, 1603). — Krystallblätter. Riecht apfelsinenartig. F: 27°. Kp_{14}: 132—134°. Ist ziemlich leicht flüchtig. — Läßt sich durch Einw. von Jodessigester und Magnesium in Benzol und Verseifung des Reaktionsproduktes in β-n-Amyl-zimtsäure (?) überführen.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 132° (SCHROETER, *B.* **40**, 1603).

2. ***1³-Oxo-1-n-hexyl-benzol, Propyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von n-Propyl-styryl-keton (S. 376), gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure, neben einer bei 160° schmelzenden Verbindung (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3089). — Öl. Kp_{18}: 130°. D^{17}: 0,9614.

Propyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-hexan $C_{12}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-styryl-keton mit Brom in Eisessig (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3089). — Nadeln (aus Eisessig). F: 90°.

3. ***1¹-Oxo-1-[1⁴-metho-pentyl]-benzol, Isocapronylbenzol, Isoamyl-phenyl-keton, ε-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan, Isocaprophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzoyl-isocapronsäure-äthylester mit verd. alkoh. Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 166). Man stellt aus 9 g Magnesium, 200 g Äther und 74 g Isoamyljodid eine Lösung von Isoamylmagnesiumjodid her und fügt zu dieser tropfenweise 26 g Benzonitril; nach beendeter Reaktion versetzt man mit Wasser und verd. Schwefelsäure und destilliert mit Wasserdampf (PATERNÒ, TRAETTA-MOSCA, *G.* **39** I, 450). — F: —2° (PA., T.-M.). Kp: 255—256° (PA., T.-M.); Kp_{720}: 240—241° (PE., C.). D_4^0: 0,9744; D_4^{15}: 0,9623; D_4^{100}: 0,8925; n_D: 1,51253 (PA., T.-M.).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamyl-phenyl-keton, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (PATERNÒ, TRAETTA-MOSCA, *G.* **39** I, 451). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 71—72°.

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamyl-phenyl-keton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Alkohol (PATERNÒ, TRAETTA-MOSCA, *G.* **39** I, 451). — Nädelchen (aus Äther). F: 150—151°.

4. ***1³-Oxo-1-[1⁴-metho-pentyl]-benzol, Isopropyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

Isopropyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, δ.ε-Dibrom-γ-oxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan $C_{12}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-styryl-keton (S. 376) mit Brom in Chloroform (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1276 Anm. 2). — Prismen (aus Alkohol). F: 102—103°.

5. ***1³-Oxo-1-[1¹-ätho-butyl]-benzol, ε-Oxo-γ-phenyl-hexan*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Benzal-aceton (KOHLER, *Am.* **38**, 529). — Öl. Kp_{18}: 130°.

Oxim $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus ε-Oxo-γ-phenyl-hexan in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH (KOHLER, *Am.* **38**, 530). — Dickes Öl. Kp_{20}: 170°.

6. ***1¹-Oxo-1-[1²-ätho-butyl]-benzol, α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-butan, ω.ω-Di-äthyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit verd. alkoh. Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2131; PERKIN, *Soc.* **45**, 184). — Erstarrt nicht bei 0°. Kp_{710}: 229—231°.

7. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-dimetho-butyl]-benzol, tert.-Amyl-phenyl-keton, α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-butan, ω.ω-Dimethyl-ω-äthyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man methyliert Propyl-phenyl-keton zweimal nacheinander oder äthyliert Isopropyl-phenyl-keton einmal unter Zuhilfenahme von Natriumamid in siedendem Benzol oder Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 72). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 112,5°. — Das Oxim bildet Nadeln [F: 139°; löslich in heißem Alkohol].

8. ***α-Oxo-β-äthyl-β-phenyl-butan, α-Äthyl-α-phenyl-butyraldehyd, Di-äthyl-phenyl-acetaldehyd*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CHO$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von siedender 20%iger Schwefelsäure auf α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylen-glykol (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127, 651 Anm., 1244; *A. ch.* [8] **16**, 251). — Kp_{760}: 235—238°; Kp_{26}: 135—140°. D^0: 0,978. — Das Semicarbazon schmilzt bei 178° bis 179°.

9. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-n-amyl-benzol, 4-n-Valeryl-toluol, Butyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-pentan, p-Methyl-valerophenon*** $C_{12}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 250 g Toluol, 60 g n-Valerylchlorid und 70 g $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 227). Aus 40 g Toluol, 40 g n-Valerylchlorid und 50 g $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 84). Man behandelt p-Tolunitril mit Butylmagnesium-

jodid in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Prismen. F: 22° (B.), 21° (L.), 17° (W., H.). Kp: 266—267° (B.), 261° (W., H.); Kp_{760}: 266°; Kp_{40}: 166° (L.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (L.). — Liefert mit gelbem Schwefelammonium bei 180° nur wenig δ-p-Tolyl-n-valeramid und keine δ-p-Tolyl-n-valeriansäure (W., H.).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Farblose zähe Flüssigkeit. Kp_{25}: 180°; Kp_{13}: 168°; mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 228). — Lagert sich in äther. Lösung unter dem Einfluß von PCl_5 in ein Gemisch von p-Toluylsäure-butylamid und vorwiegend Valeriansäure-p-toluidid um (L.).

Semicarbazon $C_{13}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 206° (L., *Bl.* [3] **35**, 230), 212° (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218).

10. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-[4³-metho-butyl]-benzol, 4-Isovaleryl-toluol, Isobutyl-p-tolyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-p-tolyl-butan, p-Methyl-isovalerophenon*** $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Toluol und Isovalerylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 82). — Farbloses Öl. Kp: 254° bis 255°. — Liefert mit gelbem Schwefelammonium bei 190° α-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure-amid und sehr wenig α-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure.

Oxim $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyl-p-tolyl-keton durch Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin und KOH in wäßr.-alkoh. Lösung (WILLGERODT, HAMBRECHT, *J. pr.* [2] **81**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°.

[α-Brom-isobutyl]-p-tolyl-keton $C_{12}H_{15}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylchlorid, Toluol und $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, STAHEL, *B.* **37**, 1088). — Blättchen (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Greift die Schleimhäute heftig an.

11. ***4¹-Oxo-1-äthyl-4-butyl-benzol, Propyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-äthyl-phenyl]-butan, p-Äthyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.γ-Dioxo-β-äthyl-α.γ-bis-[4-äthyl-phenyl]-propan (Syst. No. 677a) durch Erhitzen mit Alkalien, neben p-Äthyl-benzoesäure (BÉHAL, AUGER, *C. r.* **110**, 197). — Kp_{20}: 150°. D^0: 0,98.

12. ***1¹-Oxo-1-äthyl-4-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-1-acetyl-benzol, Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-keton, p-tert.-Butyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-benzol und Acetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 73). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 136—138°. D^0: 0,9705. n_D^{15}: 1,518. — Gibt durch Oxydation p-tert.-Butyl-benzoesäure.

13. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-butyl-benzol, eso-Butyryl-p-xylol, Propyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan, 2.5-Dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylol, Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 478). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 249°. — Das Oxim schmilzt bei 47°.

14. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-butyl-benzol, asymm. Butyryl-m-xylol, Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan, 2.4-Dimethyl-butyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 474). — Öl. Riecht terpentinähnlich (C.). Kp: 251° (C.); Kp_{17}: 135° (KLAGES, *B.* **35**, 2257). $D_4^{21,5}$: 0,9691 (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (C.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (C.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge, mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (C.) oder mit Natrium und Alkohol (K.) Propyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol.

15. ***4¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-isobutyl-benzol, asymm. Isobutyryl-o-xylol Isopropyl-[3.4-dimethyl-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, 3.4-Dimethyl-isobutyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Xylol, Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 484). — Terpentinartig riechendes Öl. Kp: 255—258°. — Das Oxim schmilzt bei 68°.

16. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-isobutyl-benzol, eso-Isobutyryl-p-xylol, Isopropyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan, 2.5-Dimethyl-isobutyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylol, Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 484). — Nach Champignons riechendes Öl. Kp: 239—240°. — Das Oxim schmilzt bei 76°.

17. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-isobutyl-benzol, asymm. Isobutyryl-m-xylol. Isopropyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-β-methyl-a-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, 2.4-Dimethyl-isobutyrophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylol mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 482). — Öl. Kp: 244—245° (C.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte entsteht 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (C.). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250° einen Kohlenwasserstoff, bei 235—240° im Druckrohr 2.4.a-Trimethyl-hydrozimtsäure-amid (C.; WILLGERODT, BORNHÄUSER, *J. pr.* [2] **80**, 186). — Das Oxim schmilzt bei 97°.

18. ***1¹-Oxo-1.2-dimethyl-4-tert.-butyl-benzol, 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzaldehyd*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Man oxydiert 2-Methyl-4-tert.-butyl-acetophenon zu 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure, kocht sie mit Anilin und spaltet das entstandene Anil des 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzaldehyds mit verd. Schwefelsäure (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301). — Flüssig. Kp: 245—250°.

19. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-2-propyl-benzol, Methyl-[4-methyl-3-propyl-phenyl]-keton, 4-Methyl-3-propyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-benzol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 414; **47**, 420). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 256—260° (C.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung in der Kälte 4-Methyl-3-propyl-benzoesäure und 4-Methyl-isophthalsäure (C., *J. pr.* [2] **47**, 421). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250° im Druckrohr 4-Methyl-3-propyl-phenylessigsäure und deren Amid (C., *J. pr.* [2] **47**, 424; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 187).

Oxim $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2]C_6H_3 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Öl (CLAUS, *J. pr.* [2] **47**, 421).

20. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-äthyl-3-propyl-benzol, Methyl-[4-methyl-2-propyl-phenyl]-keton, 4-Methyl-2-propyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)[CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Methyl-3-propyl-benzol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 491). — Erstarrt nicht bei —25°. Kp: 248—252°. — $KMnO_4$ oxydiert erst zu 4-Methyl-2-propyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) und zu 4-Methyl-2-propyl-benzoesäure, dann zu Trimellitsäure.

21. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, 2-Acetyl-p-cymol, Methyl-carvacryl-keton, 2-Methyl-5-isopropyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *B.* **19**, 232; *J. pr.* [2] **42**, 508). Aus p-Cymol und Acetylchlorid mit $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2421). — *Darst.* Ein Gemenge von p-Cymol und $AlCl_3$ wird unter Kühlen mit Eis tropfenweise mit Acetylchlorid versetzt, während der Kolben evakuiert wird (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 910; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021). — Flüssig. Wird bei —10° nicht fest (C., *J. pr.* [2] **42**, 508). Kp: 249—250° (C., *J. pr.* [2] **42**, 508), 244° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563), 240—242° (M.); Kp_{760}: 240°; Kp_{19}: 139° (V.); Kp_{37}: 142° (K., L.). D^0: 0,9713 (V.); D^{15}: 0,9715 (M.); D_4^{20}: 0,956 (K., L.). — Gibt mit $KMnO_4$ 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure und 4-Methyl-isophthalsäure (C., *J. pr.* [2] **42**, 509, 512). Durch Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht 4-Methyl-isophthalsäure (C.; V.), neben wenig 2-Methyl-5-isopropyl-phenyl-glyoxylsäure (C.). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 270—300° unter Druck 2-Methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure-amid (C., *J. pr.* [2] **42**, 515; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 184). Liefert beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure p-Cymol (K., L.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot (M.).

Chlormethyl-carvacryl-keton $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus p-Cymol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Nadeln (aus Alkohol). Besitzt Veilchengeruch, reizt indessen stark die Schleimhäute (V.). F: 18—20° (KUNCKELL, KORITZKY, *B.* **33**, 3263)). Kp_{20}: 158—160°; D^0: 1,101 (V.).

22. ***2¹-Oxo-1.2.4-triäthyl-benzol, Methyl-[2.5-diäthyl-phenyl]-keton, 2.5-Diäthyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Diäthyl-benzol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1633). — Flüssig. Kp_{769}: 246—247° (korr.); Kp_{17}: 151—152°. D_4^{16}: 0,9687. — Wird von Natrium und Alkohol in 2.5-Diäthyl-styrol (Bd. V, S. 503) übergeführt.

23. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-propyl-benzol, eso-Propionyl-mesitylen, Äthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2.4.6-Trimethyl-propiophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Überschichten von 50 g $AlCl_3$ mit 100 g Petroläther, Zufügen von 60 g Propionyl-

chlorid und Zutröpfeln von 50 g Mesitylen unter Eiskühlung; man bringt die ausgeschiedene krystallinische Doppelverbindung durch Erwärmen des Gemisches auf 50° in Lösung und gießt, nachdem die Hauptmenge des HCl entwichen ist, auf Eis (Ausbeute: 70% der Theorie) (KLAGES, *B.* **35**, 2255). Farblose (K., STAMM, *B.* **37**, 927), scharf riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit (K.). Kp_{13}: 125°; D_4^{24}: 0,962 (K.). — Wird von Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor bei 150° in Mesitylen und Propionsäure gespalten (K.). Gibt mit Acetylchlorid + $AlCl_3$ eso-Diacetyl-mesitylen (WEIL, *B.* **30**, 1286).

24. ***5¹-Oxo-1.2.4-trimethyl-5-propyl-benzol, 5-Propionyl-pseudocumol, Äthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-propan, 2.4.5-Trimethyl-propiophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudocumol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563). — Kp: 257°; Kp_{29}: 154°. D_4^{18}: 0,985. — Liefert beim Kochen mit sirupöser Orthophosphorsäure Pseudocumol. — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{12}H_{16}O + H_3PO_4$. F: 87°.

25. ***5¹-Oxo-1.2.3.4-tetramethyl-5-äthyl-benzol, eso-Acetyl-prehnitol, Methyl-[2.3.4.5-tetramethyl-phenyl]-keton, 2.3.4.5-Tetramethyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetramethyl-benzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] **38**, 231). — Öl von aromatischem Geruch. Kp: 258° bis 260°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Bei vorsichtiger Oxydation durch $KMnO_4$ in der Kälte entsteht 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293).

26. ***4¹-Oxo-1.2.3.5-tetramethyl-4-äthyl-benzol, eso-Acetyl-isodurol, Methyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetramethyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3098; BAUM, V. MEYER, *B.* **28**, 3213). — Flüssig. Erstarrt nicht in Kältemischung (C., F.). Kp: 253—255° (C., F.), 255—260° (B., V. M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, CS_2 (C., F.). — Wird durch Permanganat zu 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure oxydiert (Syst. No. 1293) (C., F.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge Methyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-carbinol (C., F.). — Das Oxim schmilzt bei 148° (C., F.).

27. ***3¹-Oxo-1.2.4.5-tetramethyl-3-äthyl-benzol, eso-Acetyl-durol, Methyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton, 2.3.5.6-Tetramethyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1 Stde. lang je 1 g Durol mit 2,5 g Acetylchlorid, 1 g $AlCl_3$ und 15 ccm CS_2 (V. MEYER, *B.* **29**, 847; vgl. CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3101; BAUM, V. M., *B.* **28**, 3213). — Blättchen. F.: 73°; Kp: 255—260° (B., V. M.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) (C., F.). Liefert bei der Reduktion Methyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-carbinol (C., F.).

7. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-heptyl-benzol, n-Hexyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-heptan, Önanthophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzol, Önanthsäurechlorid und $AlCl_3$ (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 50; KRAFFT, *B.* **19**, 2987). — Blätter. F: 17° (A.). Kp_{740}: 267° (A.); Kp_{15}: 155° (KR.). — Gibt mit gelbem wäßr. Schwefelammonium bei 180—190° unter Druck Önanthsäureamid (WILLGERODT, MERK, *J. pr.* [2] **80**, 199). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Hexyl-diphenyl-carbinol (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1454).

Oxim $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. F: 55° (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 50).

2. ***1²-Oxo-1-[1⁵-metho-hexyl]-benzol, Isoamyl-benzyl-keton, ε-Oxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Isocapronitril mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Wasser (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). — Flüssig. Kp: 267°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 133°.

3. ***1³-Oxo-1-[1⁵-metho-hexyl]-benzol, Isobutyl-β-phenäthyl-keton, δ-Oxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

[α.β-Dibrom-isobutyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, β.γ.ε.ζ-Tetrabrom-δ-oxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan $C_{13}H_{14}OBr_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Oxo-ε-methyl-α-phenyl-α.δ-hexadien $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ und Brom in Chloroform (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2461 Anm. 3). — Prismen (aus Petroläther). F: 180°.

4. ***1³-Oxo-1-[1¹-ätho-pentyl]-benzol, ε-Oxo-γ-phenyl-heptan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Äthyl-styryl-keton (KOHLER, *Am.* **38**, 532). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 255°.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus ε-Oxo-γ-phenyl-heptan in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH (KOHLER, *Am.* **38**, 532). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 172°.

5. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-dimetho-pentyl]-benzol, α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-pentan, ω.ω-Dimethyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropyl-phenyl-keton durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Propyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 72). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{10}: 121—123°. — Das Oxim krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die bei 132—133° schmelzen.

6. ***1³-Oxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-pentyl]-benzol. tert.-Butyl-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

tert.-Butyl-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-keton, ε-Chlor-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan („Benzalpinakolinhydrochlorid B") $C_{13}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-styryl-keton (Benzalpinakolin, S. 378) und HCl (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1480; V., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3535). — Weiße Tafeln (aus Äther). F: 33—34° (V., M.). — Sehr beständig gegen warmes Wasser (V., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von HCl mit gelber Farbe (V., M.).

tert.-Butyl-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-keton, ε-Brom-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan („Benzalpinakolinhydrobromid B") $C_{13}H_{17}OBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch mehrstündiges Überleiten von trocknem Bromwasserstoff über mit Eis gekühltes tert.-Butyl-styryl-keton (Benzalpinakolin) (VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* **36**, 3534). — Weiße Nadeln (aus wenig Äther). F: 44° (Zers.). — Verliert beim Aufbewahren HBr.

tert.-Butyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, δ.ε-Dibrom-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan (Benzalpinakolindibromid) $C_{13}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-styryl-keton (Benzalpinakolin) und Brom in Chloroformlösung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2272). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali (2 Mol.-Gew. KOH) Trimethylacetyl-benzoyl-methan. Durch mehrtägiges Kochen mit alkoh. Kali (6 Mol.-Gew. KOH), Abdestillieren des Alkohols, Zusatz von Wasser und weiteres mehrtägiges Kochen erhält man Pinakolin, Acetophenon, Trimethylessigsäure und Benzoesäure.

7. ***1¹-Oxo-1-[1²-metho-1²-ätho-butyl]-benzol, α-Oxo-β-methyl-β-äthyl-α-phenyl-butan, ω-Methyl-ω.ω-diäthyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Man äthyliert Äthyl-phenyl-keton zweimal nacheinander unter Zuhilfenahme von Natriumamid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{11}: 125—126°. — Das Oxim schmilzt bei 121°.

8. ***1¹-Oxo-1-[1².1².1³-trimetho-butyl]-benzol, α-Oxo-β.β.γ-trimethyl-α-phenyl-butan, ω.ω-Dimethyl-ω-isopropyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-phenyl-keton durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Isopropyljodid in siedendem Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 6). — Bewegliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 125—126°. — Das Oxim krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 152—153° schmelzen.

9. ***4¹-Oxo-1-äthyl-4-n-amyl-benzol, Butyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-äthyl-phenyl]-pentan, p-Äthyl-valerophenon*** $C_{13}H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Valerylchlorid und Äthylbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 232). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{27}: 163—164°; Kp_{33}: 173—174°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 p-Äthyl-benzoesäure.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Zähe Flüssigkeit. Kp_{21}: 193—194° (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 233).

Semicarbazon $C_{14}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 190,5° (L., *Bl.* [3] **35**, 233).

10. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-butyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-butan, Cuminylaceton*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von rohem Cuminylacetessigester $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$,

erhalten durch Einw. von Cuminylchlorid auf Natriumacetessigester, mit sehr starker Kalilauge, neben p-Isopropyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 985) (WIDMAN, *B.* **22**, 2270). — Flüssig. Kp_{758}: 260—265° (korr.). — $KMnO_4$ oxydiert zu Cuminsäure.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. Prismen (aus Ligroin). F: 56—57° (WIDMAN, *B.* **22**, 2271).

11. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-n-amyl-benzol, eso-n-Valeryl-p-xylol, Butyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-pentan, 2.5-Dimethyl-valerophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Valerylchlorid und der theoretischen Menge p-Xylol, gelöst in CS_2, in Gegenwart von $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 230). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{762}: 266,5°; Kp_{24}: 152°. Mischbar mit den organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{19}: 175° bis 176° (L., *Bl.* [3] **35**, 230).

Semicarbazon $C_{14}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C({:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 139° (L., *Bl.* [3] **35**, 231).

12. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-n-amyl-benzol, asymm. n-Valeryl-m-xylol, Butyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-pentan, 2.4-Dimethyl-valerophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Valerylchlorid und m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 231). — Flüssig. Kp_{16}: 149°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

Oxim $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Gelbe zähe Flüssigkeit. Kp_{21}: 184—187° (L., *Bl.* [3] **35**, 232).

Semicarbazon $C_{14}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C({:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (L., *Bl.* [3] **35**, 232).

13. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-5-tert.-butyl-benzol, 5-tert.-Butyl-2-acetyl-toluol, Methyl-[2-methyl-4-tert.-butyl-phenyl]-keton, 2-Methyl-4-tert.-butyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2569. — *B.* Durch Zufügen von 6 Tln. Acetylchlorid zur Lösung von 1 Tl. tert.-Butyltoluol in 10 Tln. CS_2 bei Gegenwart von 6 Tln. $AlCl_3$ (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Öl. Riecht angenehm aromatisch; Kp: 255—258° (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 2-Methyl-4-tert.-butyl-benzoesäure, bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ eine tert.-Butylphthalsäure (B.-TH., *B.* **33**, 2569).

eso-Dinitro-5-tert.-butyl-2-acetyl-toluol $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 5-tert.-Butyl-2-acetyl-toluol in 100%ige Salpetersäure bei 0° (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht stark nach Moschus. F: 131°.

14. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-4-tert.-butyl-benzol*** oder ***3¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-4-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-2*** oder ***3-acetyl-toluol*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-tert.-Butyl-toluol und Acetylchlorid mit $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2422). — Öl. Kp: ca. 242°. D^{15}: 0,9541. — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung kirschrot.

15. ***3¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-5-tert.-butyl-benzol, 5-tert.-Butyl-3-acetyl-toluol, Methyl-[3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl]-keton, 3-Methyl-5-tert.-butyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. des Chlorids der 3-Methyl-5-tert.-butyl-benzoesäure (Syst. No. 945) auf Natriumacetessigester und Verseifung des entstehenden Esters (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1345). — F: 47°. Kp: 260°.

eso-Dinitro-5-tert.-butyl-3-acetyl-toluol $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_6H(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 5-tert.-Butyl-3-acetyl-toluol in 100%ige Salpetersäure bei 0° (B.-TH., *B.* **31**, 1345). — Geruchlos. F: 103°.

16. ***4¹-Oxo-1-methyl-2.4-dipropyl-benzol, Äthyl-[4-methyl-3-propyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-methyl-3-propyl-phenyl]-propan, 4-Methyl-3-propyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-benzol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **47**, 425). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 266—269°.

17. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol, 2-Propionyl-p-cymol, Äthyl-carvacryl-keton, α-Oxo-α-carvacryl-propan, 2-Methyl-5-isopropyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.

CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 485 Anm. — *B.* Aus 100 g p-Cymol, 100 g Propionylchlorid, gelöst in CS_2, und 100 g $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 532; vgl. VERLEY, D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021). — Flüssig. Kp: 254° (C., *J. pr.* [2] **43**, 532); Kp_{30}: 149—152° (V.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, CS_2, Benzol und Chloroform (C., *J. pr.* [2] **43**, 532). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure 4-Methyl-isophthalsäure (C., *J. pr.* [2] **43**, 532). Liefert mit $KMnO_4$ Carvacryl-glyoxylsäure (Syst. No. 1293) und etwas 4-Methyl-isophthalsäure (C., *J. pr.* [2] **43**, 532). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung oder mit Zinkstaub und Kalilauge Äthyl-carvacryl-carbinol (C., *J. pr.* [2] **43**, 532). Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf 270° entsteht 2-Propyl-4-isopropyl-toluol (C., *J. pr.* [2] **43**, 535).

Oxim $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Dickes Öl (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 486).

18. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-butyl-benzol, eso-Butyryl-mesitylen, Propyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, 2.4.6-Trimethyl-butyrophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesitylen und Butyrylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, *B.* **35**, 2258). — Öl. Kp_{14}: 140°. — Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei 150° Mesitylen.

19. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-isobutyl-benzol, eso-Isobutyryl-mesitylen, Isopropyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2.4.6-Trimethyl-isobutyrophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 60 g Mesitylen, 80 g Isobutyrylchlorid und 80 g $AlCl_3$ in 350 g CS_2 (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 928). — Kp_{20}: 142°. D_4^{20}: 0,9664. — Wird durch Natrium und Alkohol zu Isopropyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol reduziert.

20. ***2¹-Oxo-1.2.5-trimethyl-3-tert.-butyl-benzol, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Teile 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1295) mit p-Toluidin auf 160—170° und 2-stdg. Kochen der Schmelze mit 8 Tln. 50%iger Schwefelsäure, neben einer Verbindung $C_{26}H_{36}O$ (B.-THU., BISCHLER, *B.* **32**, 3647; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1300). Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (B.-THU., BI.; F. de Th. et M.). Durch Destillation des Calciumsalzes der 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (Syst. No. 946) mit Calciumformiat (F. de Th. et M.). — Tafeln (aus Äther). F: 60° (B.-THU., BI.). Kp: 265—270° (F. de Th. et M.). Riecht schwach aromatisch (B.-THU., BI.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und den übrigen organischen Solvenzien (F. de Th. et M.). — Mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht eine Leukobase, welche bei der Oxydation einen blauen Farbstoff liefert (F. de Th. et M.).

[2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzal]-diacetat $C_{17}H_{24}O_4 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3648). — F: 87°.

2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldoxim $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd beim Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (B.-TH., BI.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzonitril (B.-TH., *B.* **33**, 2568).

3 oder 5-Nitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Eintragen von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd in 10 Tle. 95%iger Salpetersäure (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647). — Gelbliche Blättchen. Geruchlos. F: 66°.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd („Aldehydmoschus") $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Eintragen von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd in 100%ige Salpetersäure (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301). — Gelbliche Tafeln (aus Ligroin). Besitzt Moschusgeruch (B.-THU., BI.; F. de Th. et M.). F: 112° (B.-THU., BI.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol (B.-THU., BI.), Äther und sonstigen organischen Solvenzien (F. de Th. et M.). — Bei der Oxydation entsteht 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (Syst. No. 946) (F. de Th. et M.).

[3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzal]-diacetat $C_{17}H_{22}O_8N_2 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen eines Tropfens Schwefelsäure

zur Lösung des 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyds in Essigsäureanhydrid (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3648; **33**, 607). Aus [2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzal]-diacetat durch Nitrieren (B.-THU., BI., *B.* **32**, 3648). — F: 147° (B.-THU., BI., *B.* **32**, 3648).

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldoxime $C_{13}H_{17}O_5N_3$ = $(CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2\cdot CH:N\cdot OH$.

a) Mikrokrystallinisches, schwach lichtempfindliches Pulver. F: 138—139° (BAUR-THURGAU, BISCHLER, *B.* **32**, 3647).

b) Sehr lichtempfindliche Blättchen. F: 171°; in Alkohol etwas schwerer löslich als a) (B.-THU., BI.).

21. ***3¹-Oxo-1.2.4.5-tetramethyl-3-propyl-benzol, eso-Propionyl-durol, Äthyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-propan, 2.3.5.6-Tetramethyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g Durol mit 2,5 g Propionylchlorid und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (BAUM, V. MEYER, *B.* **28**, 3215). — F: 79°. Kp: 265—270°.

22. ***6¹-Oxo-1.2.3.4.5-pentamethyl-6-äthyl-benzol, Methyl-[pentamethyl-phenyl]-keton, eso-Pentamethyl-acetophenon*** $C_{13}H_{18}O = (CH_3)_5C_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt 75 g $AlCl_3$ mit CS_2 und gibt unter Kühlung mit Eis allmählich eine Lösung von 70 g Pentamethylbenzol in 50 g Acetylchlorid hinzu; man gießt alsdann in viel Wasser und destilliert das Keton im Dampfstrom über (JACOBSEN, *B.* **22**, 1218). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Kp: 285—286°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol. — Wird von Kaliumpermanganat in der Kälte zu Pentamethyl-phenylglyoxylsäure oxydiert.

Chlormethyl-pentamethylphenyl-keton, ω-Chlor-eso-pentamethyl-acetophenon $C_{13}H_{17}OCl = (CH_3)_5C_6\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Pentamethylbenzol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1713). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

23. ***Curcumon*** $C_{13}H_{18}O$ s. bei Curcumaöl, Syst. No. 4728.

8. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-octyl-benzol, n-Heptyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-octan*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Caprylsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. MEYER, SCHARVIN, *B.* **30**, 1943). — Nadeln. F: 22°. Kp_{15}: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Heptyl-phenyl-keton beim Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in verd. Alkohol (V. M., SCH., *B.* **30**, 1943). — Nadeln. F: 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***1³-Oxo-1-[1⁴-metho-1¹-ätho-pentyl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-heptan*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-styryl-keton bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 535). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 138°.

Oxim $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-heptan in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH (K., *Am.* **38**, 535). — Stark gummöse Flüssigkeit. Kp_{18}: 175°.

3. ***1¹-Oxo-1-[1²-metho-1²-ätho-pentyl]-benzol, α-Oxo-β-methyl-β-äthyl-α-phenyl-pentan, ω-Methyl-ω-äthyl-ω-propyl-acetophenon*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus sek.-Butyl-phenyl-keton durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Propyljodid in siedendem Benzol oder Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73). — Flüssig. Kp_{11}: 135—136°. — Das Oxim schmilzt bei 99—100°.

4. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-diätho-butyl]-benzol, α-Oxo-β.β-diäthyl-α-phenyl-butan, ω.ω.ω-Triäthyl-acetophenon*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Acetophenon oder Butyrophenon durch wiederholte Behandlung mit Natriumamid und Äthyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73). — Sehr angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 145—146°. — Das Oxim krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die bei 160—161° schmelzen.

5. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-n-heptyl-benzol, n-Hexyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-heptan*** $C_{14}H_{20}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (KIPPING, RUSSELL, *Soc.* **67**, 504). — Tafeln. F: 42—43°. — Beim Kochen mit P_2O_5 entsteht 1-Methyl-2-p-tolyl-cyclohexen-(1) (?) (Bd. V, S. 526).

Oxim $C_{14}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-p-tolyl-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (K., R., *Soc.* **67**, 506). — Öl.

6. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-n-amyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-pentan, α-Methyl-α'-cuminyl-aceton*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-[4-isopropyl-styryl]-keton (S. 379) (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 259). — Öl. Kp_{17}: 160—164°.

Semicarbazon $C_{15}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 214,5° (korr.) (H., W., *A.* **330**, 260).

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-pentan $C_{14}H_{18}OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-isopropyl-styryl]-keton und Brom in Eisessig (H., W., *A.* **330**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (korr.).

7. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-[4²-metho-butyl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-butan, α-Methyl-α-cuminyl-aceton*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-α-cuminal-aceton (S. 379) durch Reduktion (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 262). — Flüssig. Kp_{16}: 155,5°. D^{20}: 0,9560. n_D^{20}: 1,51284.

Semicarbazon $C_{15}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blätter (aus Methylalkohol). F: 148,5° (korr.) (H., W., *A.* **330**, 263).

8. ***4¹-Oxo-1-methyl-2-propyl-4-butyl-benzol, Propyl-[4-methyl-3-propyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-methyl-3-propyl-phenyl]-butan, 4-Methyl-3-propyl-butyrophenon*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propyl-benzol mit Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **47**, 425). — Öl. Kp: 285—287°.

9. ***2¹-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-butyl-benzol, 2-Butyryl-p-cymol, Propyl-carvacryl-keton, α-Oxo-α-carvacryl-butan, 2-Methyl-5-isopropyl-butyrophenon*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Cymol mit Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 536; **46**, 485 Anm.). — Flüssig. Kp: 265—266° (C., *J. pr.* [2] **43**, 536). — $KMnO_4$ oxydiert zu Carvacrylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) (C., *J. pr.* [2] **43**, 536). Die Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilauge gibt Propyl-carvacryl-carbinol (C., *J. pr.* [2] **43**, 536). Durch Erhitzen mit Jod, Phosphor und Wasser erhält man 1-Methyl-4-isopropyl-2-butyl-benzol (C., *J. pr.* [2] **46**, 487).

Oxim $C_{14}H_{21}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Dickes Öl (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 487).

10. ***2¹-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-isobutyl-benzol, 2-Isobutyryl-p-cymol, Isopropyl-carvacryl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-carvacryl-propan, 2-Methyl-5-isopropyl-isobutyrophenon*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymol mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 485; VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 138; D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Flüssig. Kp: 259° (C.); Kp: 260—262°; Kp_{20}: 152° (V.). D^{19}: 0,957 (C.); D^0: 0,957 (V.). — Wird von Jod, Phosphor und Wasser zu 1-Methyl-4-isopropyl-2-isobutyl-benzol reduziert (C.).

Oxim $C_{14}H_{21}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und Eisessig (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 486).

11. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-isoamyl-benzol, eso-Isovaleryl-mesitylen, Isobutyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, 2.4.6-Trimethyl-isovalerophenon*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 90 g Mesitylen, 100 g Isovalerylchlorid und 120 g $AlCl_3$ in 500 g CS_2 (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 929). — Öl. Kp_{20}: 151°. D_4^{24}: 0,9394.

12. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-3-tert.-butyl-benzol, 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol, Methyl-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-acetophenon*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BAUR-THURGAU, *B.* **33**, 2568. — *B.* Durch Zufügen von 50 g Acetylchlorid zu 100 g mit 30 g $AlCl_3$ versetztem 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1346; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1298). — Tafeln (aus Äther). F: 48°; Kp: 265° (B.-THU., *B.* **31**, 1346). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (B.-THU., *B.* **31**, 1346). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung bei

60—65° 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1295) (B.-THU., *B.* **31**, 1346; F. de Th. et M., D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301). Oxydiert man mit der nur zur Bildung der Glyoxylsäure genügenden Menge Permanganat bei einer 70° überschreitenden Temperatur, so erhält man (neben unangegriffenem Keton) 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (Syst. No. 946), 4-Methyl-6-tert.-butyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure [nachgewiesen durch Überführung in 6-Methyl-4-tert.-butyl-phthalid (Syst. No. 2463) und durch Oxydation zu 5-Methyl-3-tert.-butyl-phthalsäure (Syst. No. 983)] und 6-tert.-Butyl-2.4-dicarboxy-phenylglyoxylsäure [nachgewiesen durch Überführung in 4-tert.-Butyl-6-carboxy-phthalid (Syst. No. 2619)] (B.-THU., *B.* **31**, 1347; **33**, 2568).

4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol („Ketonmoschus") $C_{14}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol in 10 Tle. 100%iger Salpetersäure bei 0° (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1346; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1299). — Nadeln. Riecht stark nach Moschus (B.-THU.; F. de Th. et M.). F: 136° (B.-THU.), 137° (F. de Th. et M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Ligroin und 60%iger Essigsäure (B.-THU.). — Liefert mit alkal. $KMnO_4$-Lösung die amorphe 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1295), mit $KMnO_4$ oder CrO_3 in Eisessig die 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-benzoesäure (Syst. No. 946) (B.-THU.). — Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu einer bei 140° schmelzenden Verbindung, mit Chloral zu 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-ω-[β.β.β-trichlor-äthyliden]-acetophenon (S. 380) (B.-THU.).

13. ***1¹-Oxo-1.2.4.5-tetraäthyl-benzol, Methyl-[2.4.5-triäthyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Triäthyl-acetophenon*** $C_{14}H_{20}O = (C_2H_5)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus asymm. Triäthylbenzol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1635). — Dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 146° (korr.). D_4^{12}: 0,9634.

9. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{22}O$.

1. ***ζ-Oxo-γ-methyl-δ-phenyl-octan*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-styryl-keton (S. 373) bei der Einw. von sek. Butylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 532). — Kp_{17}: 152°.

Oxim $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ζ-Oxo-γ-methyl-δ-phenyl-octan in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH (K., *Am.* **38**, 533). — Viscose Flüssigkeit. Kp: 185°.

2. ***1³-Oxo-1-[1¹.1⁴-dimetho-1¹-ätho-pentyl]-benzol, γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-heptan*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-styryl-keton (Benzalpinakolin, S. 378) bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 538). — Nadeln (aus Ligroin). F: 34°. Kp_{15}: 145°.

Oxime $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_3$.

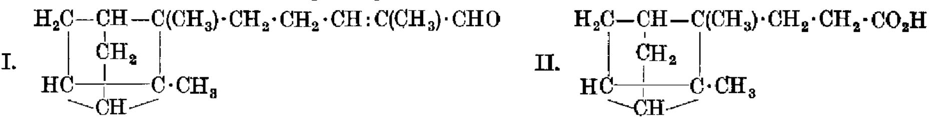
a) Oxim vom Schmelzpunkt 36°. *B.* Aus γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-heptan mit einer alkal. Lösung von Hydroxylamin, neben einem bei 83° schmelzenden Stereoisomeren (s. u.); man trennt durch Krystallisation aus Ligroin (K., *Am.* **38**, 539). — Prismen. F: 36°.

b) Oxim vom Schmelzpunkt 83°. *B.* s. beim Oxim vom Schmelzpunkt 36°. — Nadeln. F: 83° (K., *Am.* **38**, 539).

3. ***2¹-Oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-isoamyl-benzol, 2-Isovaleryl-p-cymol, Isobutyl-carvacryl-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-carvacryl-butan*** $C_{15}H_{22}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymol, Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 488). — Öl. Kp: 270—272°. D^{19}: 0,944.

Oxim $C_{15}H_{23}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Öl (C.).

4. ***Santalal*** $C_{15}H_{22}O$ (Formel I). Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 1130; **43**, 1898. — *B.* Neben anderen Verbindungen $C_{15}H_{22}O$ aus Rohsantalol (Bd. VI, S. 555) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (SEMMLER, BODE, *B.* **40**, 1126). — Kp_{10}: 152—155°;



D^{20}: 0,995; n_D: 1,51066; α_D: +13° bis +14° (l = 100 mm) (S., B.). — Verharzt zum größten Teil, wenn es mit Natrium und Alkohol reduziert wird (S., B.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben anderen Säuren tricyclische Eksantalsäure (Formel II) (Syst. No. 895),

bei der Oxydation mit Ozon tricyclisches Eksantalal (S. 165) und ebenfalls tricyclische Eksantalsäure (S., B.).

Oxim $C_{15}H_{23}ON = C_9H_{13}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Santalal und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (S., B., *B.* **40**, 1129). — F: 104—105°. Kp_{10}: 182—185°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Santalsäurenitril, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 946).

$H_2C-CH-C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CN$ (Ring: CH_2, HC—$C\cdot CH_3$, CH)

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = C_9H_{13}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: ca. 230° (S., B., *B.* **40**, 1127).

5. ***Cedron*** $C_{15}H_{22}O$. Zur Zusammensetzung vgl. SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3525. — *B.* Neben einem schwächer drehenden Keton und auch wohl aldehydischen Verbindungen bei der Oxydation des natürlichen Cedrens (Bd. V, S. 460) mit CrO_3 in essigsaurer Lösung (S., H.; vgl. ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 486). — Schwach gelbliches, intensiv nach Cedernholz riechendes Öl (S., H.). Kp_9: 147—150,5° (S., H.); $Kp_{7,5}$: 147—151° (R.). $D^{12,5}$: 1,011; n_D: 1,51202; α_D: —91° 30′ (l = 100 mm) (S., H.). — Gibt bei Einw. von Natriumhypobromit und KI Jodoform (R.). Geht bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Isocedrol $C_{15}H_{25}\cdot OH$ (Bd. VI, S. 104) über (S., H.; vgl. R.). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (R.).

Semicarbazon $C_{16}H_{25}ON_3 = C_{15}H_{22}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cedron mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3525). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 242—243°.

6. ***Keton*** $C_{15}H_{22}O$ ***von unbekannter Konstitution.***

Oxim („Isonitrosohumulen") $C_{15}H_{23}ON = C_{15}H_{22}:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Humulen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 462) (FICHTER, KATZ, *B.* **32**, 3184). — Gelbliches zähes Öl. Kp_{13}: 185—195°.

10. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{24}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-äthyl-x-n-octyl-benzol, Methyl-[x-n-octyl-phenyl]-keton, eso-n-Octyl-acetophenon*** $C_{16}H_{24}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Octyl-benzol und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIPINSKI, *B.* **31**, 938). — Hellgelbes Öl von schwach aromatischem Geruch. Kp: ca. 300°.

Oxim $C_{16}H_{25}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus eso-n-Octyl-acetophenon durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali in alkoh. Lösung (L., *B.* **31**, 939). — Blättchen (aus Alkohol). F: 42—43°.

2. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-n-heptyl-benzol, n-Hexyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-heptan*** $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesitylen, Önanthsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KLAGES, STAMM, *B.* **37**, 930). — Öl. Kp_{15}: 172°. D_4^{17}: 0,9384.

3. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2⁵-metho-hexadien-(2¹.2⁴)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(2), β-Cyclocitryliden-mesityloxyd*** $C_{16}H_{24}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-C(CH_3)}{CH_2-C(CH_3)_2}>C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ (vgl. auch No. 5). *B.* Aus β-Cyclocitral (S. 87) und Mesityloxyd mit alkoh. Natriumäthylatlösung (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Flüssig. Kp_{15}: 160—172°. D^{20}: 0,940—0,945.

4. ***1.1.3-Trimethyl-2-[2⁵-metho-hexadien-(2¹.2⁴)-ylon-(2³)]-cyclohexen-(3), α-Cyclocitryliden-mesityloxyd*** $C_{16}H_{24}O = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(CH_3)}{CH_2-C(CH_3)_2}>CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ (vgl. auch No. 5). *B.* Aus α-Cyclocitral (S. 87) und Mesityloxyd mit alkoh. Natriumäthylatlösung (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Flüssig. Kp_{15}: 155—165°. D^{20}: 0,935—0,940.

5. ***Janthon*** $C_{16}H_{24}O$, wohl Gemisch der unter No. 3 und No. 4 beschriebenen Ketone. *B.* Entsteht neben Jonon, wenn man das aus Citral und Mesityloxyd in Gegenwart alkalischer Agenzien entstehende 2.6.12-Trimethyl-tridecatetren-(2.6.8.11)-on-(10) (Bd. I, S. 758) mit sauren Kondensationsmitteln behandelt (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 118288; *C.* **1901** I, 711); zur Trennung von Jonon behandelt man mit p-Hydrazino-benzolsulfonsäure und äthert das Janthon aus der alkal. Lösung aus (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 127831; *C.* **1902** I, 445). — Hellgelbes Öl. Riecht nicht nach Veilchen (HA. & R.).

Kp_{15}: 162—172° (HA. & R.); Kp_{10}: 162° (D., HU. & Co.). D^{20}: 0,9452 (D., HU. & Co.); D^{22}: 0,943 (HA. & R.). Brechungsindex: ca. 1,5376 (HA. & R.).

6. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-butyl-3-tert.-butyl-benzol, 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-butyryl-benzol, Propyl-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-butan, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{24}O = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol und Butyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1349; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1299). — F: 50° (B.-THU.). Kp_{745}: 285° (F. de Th. et M.); Kp: 290—295° (B.-THU.).

4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-butyryl-benzol $C_{16}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-butyryl-benzol durch Nitrierung (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1349; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1299). — Riecht stark nach Moschus (B.-THU.). F: 128°.

11. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{26}O$.

1. ***2¹-Oxo-1-methyl-2-äthyl-4-n-octyl-benzol, 2-Methyl-5-n-octyl-acetophenon*** oder ***3¹-Oxo-1-methyl-3-äthyl-4-n-octyl-benzol, 5-Methyl-2-n-octyl-acetophenon*** $C_{17}H_{26}O = (CH_3)(CH_3 \cdot [CH_2]_7)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-n-Octyl-toluol und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIPINSKI, *B.* **31**, 941). — Schwach gelbe Flüssigkeit.

2. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-isoamyl-benzol, 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-isovaleryl-benzol, Isobutyl-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-butan, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-isovalerophenon*** $C_{17}H_{26}O = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol und Isovalerylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1349; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1209). — Dickflüssiges Öl. Riecht stark aromatisch. Kp_{14}: 185—190°.

4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-isovaleryl-benzol $C_{17}H_{24}O_5N_2 = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-isovaleryl-benzol durch Nitrierung (B.-THU., *B.* **31**, 1349; F. de Th. et M., D. R. P. 87130; *Frdl.* **4**, 1299). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Riecht stark nach Moschus (B.-THU.; F. de Th. et M.). F: 151° (B.-THU.), 150,5° (F. de Th. et M.).

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-[cyclohexyl-methylen]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Hexahydrobenzyliden-campher, α-Hexahydrobenzal-campher*** $C_{17}H_{26}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)\cdot CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-C{:}CH\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH_2 \end{array}$$

B. Aus Natriumcampher (S. 108) in Äther und Hexahydrobenzaldehyd (S. 19) unter Kühlung (HALLER, MARCH, *C. r.* **142**, 317). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49°. Kp_{16}: 184—186°. $[\alpha]_D^{15}$: +131° 39′ (in Alkohol). Leicht löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

12. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{28}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-dodecyl-benzol, n-Undecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-dodecan, Laurophenon*** $C_{18}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Laurylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KIPPING, RUSSELL, *Soc.* **67**, 508; HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 7). — Etwas nach Orangen riechende Krystallmasse. F: 45° (H., B.), 47° (K., R.). Kp_9: 201—202° (H., B.). $D^{78,5}$: 0,87935; $n_\alpha^{78,5}$: 1,47001 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259).

2. ***Keton*** $C_{18}H_{28}O$, wahrscheinlich Gemisch von $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-C(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$ und $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-C(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$, vgl. HAARMANN & REIMER, D. R. P. 150827; *C.* **1904** I, 1379. — *B.* Aus β-Cyclocitral und Methylheptenon (Bd. I, S. 741) mit alkoh. Natriumäthylat (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Kp_{15}: 170—180°. D^{20}: 0,940—0,945.

3. ***Keton*** $C_{18}H_{28}O$, wahrscheinlich Gemisch von $H_2C<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$ und $H_2C<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$,

vgl. HAARMANN & REIMER, D. R. P. 150827; *C.* **1904** I, 1379. — *B.* Aus α-Cyclocitral und Methylheptenon mit alkoh. Natriumäthylat (H. & R., D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Kp_{15}: 165—175°. D^{20}: 0,930—0,935.

4. ***1¹-Oxo-1.2.3.4.5.6-hexaäthyl-benzol, Methyl-pentaäthylphenyl-keton, eso-Pentaäthyl-acetophenon*** $C_{18}H_{28}O = (C_2H_5)_5C_6\cdot CO\cdot CH_3$.

Chlormethyl-pentaäthylphenyl-keton $C_{18}H_{27}OCl = (C_2H_5)_5C_6\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Pentaäthylbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 579). — Nadeln. F: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Brommethyl-pentaäthylphenyl-keton $C_{18}H_{27}OBr = (C_2H_5)_5C_6\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pentaäthylbenzol und Bromacetylbromid in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **30**, 1714). — Nadeln. F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

5. ***1.1.2.2-Tetramethyl-4-[4²-metho-propen-(4¹)-yl]-3-[3³-metho-buten-(3²)-ylon-(3¹)]-cyclopenten-(3), Desoxyphoron*** $C_{18}H_{28}O =$

$$(CH_3)_2C\begin{cases} CH_2 \text{——} C\cdot CH:C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2 \end{cases}$$

B. Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Phoron (Bd. I, S. 751) mit Zink und Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **180**, 9). Durch Reduktion von Phoron mit 2,5%igem Natriumamalgam in alkoh., mit H_2SO_4 schwach sauer gehaltener Lösung (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 321). Aus Phorontetrabromid durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in alkoh. Lösung (C.). — Nadeln. F: 108—109° (C.). Sublimierbar (C.). Läßt sich mit Wasserdämpfen überdestillieren (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (C.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 in alkoh. Lösung Desoxyphoronpinakon $C_{36}H_{58}O_2$ (Bd. VI, S. 1021) neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 22—23° (HA., HÜ).

Verbindung $C_{18}H_{31}O_2N$. *B.* Aus Desoxyphoron, salzsaurem Hydroxylamin und KOH beim Kochen in alkoh.-wäßr. Lösung (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 322). — F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther. Reduziert beim Erwärmen FEHLINGsche Lösung. Regeneriert bei ganz kurzem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure das Desoxyphoron.

13. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{30}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-[1²-metho-dodecyl]-benzol, [α-Methyl-n-undecyl]-phenyl-keton, α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-dodecan*** $C_{19}H_{30}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Undecyl-phenyl-keton durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Methyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 7). — Flüssig. Kp_{9-10}: 199—200°.

2. ***6¹-Oxo-1.2.3.4.5-pentaäthyl-6-propyl-benzol, Äthyl-pentaäthylphenyl-keton, eso-Pentaäthyl-propiophenon*** $C_{19}H_{30}O = (C_2H_5)_5C_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentaäthylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1564). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70—71°. Kp_{19}: 179—180°. — Wird beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure in Pentaäthylbenzol und Propionsäure zerlegt.

14. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{32}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-dimetho-dodecyl]-benzol, [α.α-Dimethyl-n-undecyl]-phenyl-keton, α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-dodecan*** $C_{20}H_{32}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-dodecan durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Methyljodid in siedendem Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 7). — Nahezu geruchloses Öl. Erstarrt bei −10° noch nicht. — Kp_9: 198—199°. — Spaltet sich beim Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in siedendem Benzol in α.α-Dimethyl-laurinsäure-amid und Benzol.

2. ***3-Bornyl-campher*** $C_{20}H_{32}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 3-Bornylidencampher $C_{20}H_{30}O$ (S. 382) Campholsäure (Syst. No. 893) und öligen Produkten, wenn man Natrium auf eine Lösung von Campher in Toluol einwirken läßt und das Reaktionsgemisch im Druckrohr auf 280° erhitzt (GUERBET, *C. r.* **149**, 932; *C.* **1910** I, 823; *Bl.* [4] **7**, 64). Durch Reduktion von 3-Bornyliden-campher mit Natrium in siedendem Alkohol (G.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77,5°.

```
H2C—C(CH3)·CO   H2C—CH——CH2
 |    C(CH3)2 |    |   C(CH3)2 |
H2C—CH——CH—HC—C(CH3)·CH2
```

Brom-bornyl-campher $C_{20}H_{31}OBr$ =

```
H2C—C(CH3)·CO  H2C—CH———CH2         H2C—C(CH3)—CO  H2C—CH———CH2
 |   C(CH3)2 |    |   C(CH3)2 |   oder  |   C(CH3)2 |     |   C(CH3)2 |
H2C—CH———CH—BrC—C(CH3)—CH2         H2C—CH———CBr—HC—C(CH3)—CH2
```

B. Durch Auflösen von 2 g 3-Bornyliden-campher in 15 g mit HBr gesättigtem Eisessig und 4-tägiges Stehenlassen der Lösung im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (GUERBET, *C. r.* **149**, 932; *C.* **1910** I, 823; *Bl.* [4] 7, 66). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 220—222°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

15. 1¹-Oxo-1-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-hexadecan, Palmitophenon $C_{22}H_{36}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von ca. $1^1/_2$ Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Tl. Palmitoylchlorid und 2 Tln. Benzol (KRAFFT, *B.* **19**, 2982). — Blätter (aus Alkohol). F: 59° (K., *B.* **19**, 2983). Kp_{15}: 250,5—251° (K., *B.* **19**, 2983); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 155° (K., WEILANDT, *B.* **29**, 1327). $D^{75,8}$: 0,8692 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther (K., *B.* **19**, 2983). $n_\alpha^{75,8}$: 1,46746 (E.). Ist tribolumineseent (K., *B.* **21**, 2266; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). — Liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Benzoesäure und Tetradecan-α-carbonsäure (K., *B.* **19**, 2983).

16. 4¹-Oxo-1-methyl-4-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-hexadecan $C_{23}H_{38}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. $AlCl_3$ in ein abgekühltes Gemisch von 2 Tln. Toluol und 1 Tl. Palmitoylchlorid (KRAFFT, *B.* **21**, 2266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (K.). Kp_{15}: 262° (korr.) (K.); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 160° (K., WEILANDT, *B.* **29**, 1327). $D^{77,3}$: 0,8665 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (K.). $n_\alpha^{77,3}$: 1,46954 (E., BE., H.). Ist triboluminescent (K.; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure p-Toluylsäure (K.). Gibt mit heißer konz. Schwefelsäure etwas CO (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 65).

Oxim $C_{23}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. n-Pentadecyl-p-tolyl-keton, gelöst in viel Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Soda (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 395, 402). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 60°. — Mit PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht Palmitinsäure-p-toluidid.

17. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{40}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-n-octadecyl-benzol, n-Heptadecyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-octadecan, Stearophenon*** $C_{24}H_{40}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 399). — Blättchen (aus Alkohol). F: 59°.

Oxim $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearophenon durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 399). — Wärzchen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 53°. — Mit PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht Stearinsäureanilid.

2. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexadecan*** $C_{24}H_{40}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, Palmitoylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* **21**, 2269). — Blättchen. F: 37° (KR.), 35° (KLAGES, *B.* **35**, 2260). Kp_{15}: 268—269° (KR.); Kp_{11}: 259° (KL.); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 164° (KR., WEILANDT, *B.* **29**, 1327). — Wird von verd. Salpetersäure zu 2.4-Dimethyl-benzoesäure oxydiert (KR.). Wird von Natrium und Alkohol zu n-Pentadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol reduziert (KL.).

18. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{42}O$.

1. ***4¹-Oxo-1-methyl-4-n-octadecyl-benzol, n-Heptadecyl-p-tolyl-keton, α-Oxo-α-p-tolyl-octadecan*** $C_{25}H_{42}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Toluol, Stearoylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* **21**, 2268). — Krystalle. F: 67° (K.). Kp_{15}: 278° (korr.) (K.); siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 174° (K., WEILANDT, *B.* **29**,

1327). D^{78}: 0,8621 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Benzol (K.). n_α^{78}: 1,46799 (E., B., H.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). — Wird von verd. Salpetersäure zu p-Toluylsäure oxydiert (K.).

Oxim $C_{25}H_{43}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 64° (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 401). — Mit PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht Stearinsäure-p-toluidid.

2. ***2¹-Oxo-1.3.5-trimethyl-2-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-hexadecan*** $C_{25}H_{42}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesitylen, Palmitoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 403) in Petroläther (KLAGES, *B.* **35**, 2261). — Blättchen (aus Alkohol). F: 35° (C., H.), 41° (K.). Kp_{13}: 262° (K.). — Wird von Natrium und Alkohol zu n-Pentadecyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol reduziert (K.). Liefert kein Oxim (K.).

19. Oxo-Verbindungen $C_{26}H_{44}O$.

1. ***2¹-Oxo-1.4-dimethyl-2-n-octadecyl-benzol, n-Heptadecyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[2.5-dimethyl-phenyl]-octadecan*** $C_{26}H_{44}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus 50 g Stearoylchlorid, 25 g p-Xylol und 45 g $AlCl_3$ (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 400). — Blättchen (aus Alkohol). F: 57°.

Oxim $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Körner. F: 50° (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 400). — Mit PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht Stearinsäure-p-xylidid.

2. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-2-n-octadecyl-benzol, n-Heptadecyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[2.4-dimethyl-phenyl]-octadecan*** $C_{26}H_{44}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylol, Stearoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, HÄFELIN, *J. pr.* [2] **54**, 393). — Blättchen (aus Alkohol). F: 39°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Eisessig. — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

Oxim $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. Krusten (aus Alkohol). F: 45° (CL., H., *J. pr.* [2] **54**, 395). Unlöslich in Alkalien. — Mit PCl_5 oder Schwefelsäure entsteht Stearinsäure-m-xylidid.

20. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{46}O$.

1. ***Koprostanon*** $C_{27}H_{46}O$ s. Syst. No. 4729c.
2. ***a-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$ s. Syst. No. 4729c.
3. ***β-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$ s. Syst. No. 4729c.

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. 1²-Oxo-1-vinyl-benzol, Phenylketen, Oxostyrol $C_8H_6O = C_6H_5\cdot CH:CO$.

β-Chlor-β-äthoxy-styrol $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen Phenylessigester bei 2-stdg. Erhitzen von Phenyl-chloracetylen (Bd. V, S. 513) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali oder Natriumäthylat (NEF, *A.* **308**, 318). — Angenehm riechendes Öl. Zeigte in nicht ganz reinem Zustande Kp_{19}: 129—130°. — Wird durch alkoh. Kali oder Natriumäthylat glatt in Phenylessigsäure übergeführt.

β-Brom-β-phenoxy-styrol $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenoxy-styrol-dibromid (S. 294) im Vakuum (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1965). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Kp_{10}: 156°.

2. Oxo-Verbindungen C_9H_8O.

1. ***1³-Oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-a-phenyl-a-propylen, β-Phenyl-acrolein, Zimtaldehyd*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$.

Vorkommen. In dem der Rinde von Cinnamomum ceylanicum entstammenden Ceylon-Zimtöl (Syst. No. 4728) (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 305; *A.* **12**, 24; **13**, 76; **14**, 50; BERTAGNINI, *A.* **85**, 271), in einer Menge von etwa 70—75% (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **66**, 47; vgl. BURGESS, *The Analyst* **29**, 81). Im Cassiaöl oder chinesischen Zimtöl (Syst. No. 4728)

aus Cinnamomum Cassia (DUMAS, PÉLIGOT; BERTAGNINI); gute Öle enthalten 75—90 % (*Gildem.-Hoffm.* **2**, 446; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1892**, S. 11; BURGESS). Zimtaldehyd bildet den Hauptbestandteil des aus Stämmen und Wurzeln von Cinnamomum Loureirii gewonnenen Nikkeiöls oder japanischen Zimtöls (Syst. No. 4728) (KEIMATSU, *Apoth.-Ztg.* **21**, 306; vgl. SHIMOYAMA, *Apoth.-Ztg.* **11**, 537). In kleinerer Menge im Seychellen-Zimtöl (SCH. & Co., Ber. Okt. **1908**, 137; *C.* **1909** I, 23; ROSENTHALER, REISS, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **19**, 495; *C.* **1910** I, 457). Wurde ferner nachgewiesen im Zimtblätteröl (Syst. No. 4728) (HOLMES, *Pharm. Journ. and Transactions* [3] **20**, 749; SCH. & Co., Ber. Apr. **1892**, 45; WEBER, *Ar.* **230**, 235), im Zimtwurzelöl (Syst. No. 4728) (HOLMES), im Heerabol-Myrrhenöl (Syst. No. 4728) (v. FRIEDRICHS, *Ar.* **245**, 437), im Patschuliöl (Syst. No. 4728) (SCH. & Co., Ber. Apr. **1904**, 73; *C.* **1904** I, 1265), im Rasamalaharz (Syst. No. 4745) aus Altingia excelsa (TSCHIRCH, VAN ITALLIE, *Ar.* **239**, 546).

Bildung. Durch Einw. von kaltem Wasser auf Cinnamylidendichlorid (Bd. V, S. 482) (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 95). Entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd, und zwar beim Erhitzen eines mit HCl gesättigten Gemenges der Komponenten (CHIOZZA, *A.* **97**, 351; *J.* **1856**, 432) oder mittels Natronlauge (s. u. bei Darst.) (PEINE, *B.* **17**, 2117). Beim Leiten von Zimtalkohol (Bd. VI, S. 570—571) über eine dunkelrotglühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 44). Durch Oxydation des Zimtalkohols mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Platinmohr (STRECKER, *A.* **93**, 370; *J.* **1854**, 589). Beim Glühen von zimtsaurem Calcium mit Calciumformiat (PIRIA, *A.* **100**, 105; *J.* **1856**, 431). Unter den Produkten, die bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas entstehen, befindet sich eine flüchtige Verbindung, die beim Eindampfen mit Salzsäure den Geruch von Zimtaldehyd entwickelt (OSSIKOVSZKY, *B.* **13**, 326).

Darst. Man überläßt ein Gemisch von 10 Tln. Benzaldehyd mit 15 Tln. Acetaldehyd, 900 Tln. Wasser und 10 Tln. 10 %iger Natronlauge bei 30° unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Tage sich selbst, schüttelt mit Äther aus, dampft das Extrakt ein und fraktioniert (PEINE, *B.* **17**, 2117). Isolierung aus Zimtölen durch Überführung in die Verbindung mit Salpetersäure $C_9H_9O_4N$ (S. 355): DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 322; *A.* **14**, 65; MULDER, *A.* **34**, 164. Isolierung aus Zimtölen durch $KHSO_3$: BERTAGNINI, *A.* **85**, 271; MATSMOTO, *B.* **8**, 1145; PERKIN, *Soc.* **69**, 1227; durch $NaHSO_3$: MATSMOTO; PEINE. — In älteren Präparaten von Zimtaldehyd findet sich oft Salicylaldehyd, der durch Autoxydation entstanden sein dürfte (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2342 Anm.; ERL., ARNOLD, *A.* **337**, 335).

Physikalische Eigenschaften. Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch des Zimtöls. Erstarrt bei —7,5° (ALTSCHUL, v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **16**, 24). Siedet bei Atmosphärendruck unter partieller Zersetzung bei ca. 252° (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 441), ca. 247° (CLAISEN, *B.* **31**, 1017); Kp_{250}: 209,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1247); Kp_{20}: 128—130° (PEINE); unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig (MULDER, *A.* **34**, 149). D_4^{20}: 1,0497 (BRÜHL, *A.* **235**, 18); D_4^{25}: 1,0492 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 401); D_4^4: 1,1202; D_{10}^{10}: 1,1159; D_{15}^{15}: 1,1129; D_{20}^{20}: 1,1102; D_{25}^{25}: 1,1076 (PER., *Soc.* **69**, 1227). Löst sich in ca. 25 Vol. 50 %igem Alkohol, in 2—3 Vol. 70 %igem Alkohol; fast unlöslich in Petroläther (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 441). n_α^{20}: 1,60852; n_D^{20}: 1,61949; n_γ^{20}: 1,68295 (BRÜHL); n_D^{25}: 1,61941 (WALDEN). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325. Molekulare Verbrennungswärme: 1112,9 Cal. (konstanter Druck), 1112,0 Cal. (konstantes Vol.) (STOHMANN, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **10**, 415). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Magnetische Drehung: PER., *Soc.* **69**, 1145.

Chemisches Verhalten. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677; *A. ch.* [7] **16**, 61. Zimtaldehyd oxydiert sich beim Stehen an der Luft zu Zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (MULDER, *A.* **34**, 171; STRECKER, *A.* **93**, 371; *A. ch.* [3] **44**, 355; vgl. auch DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 308; *A.* **12**, 25; **14**, 52). Über die Luftoxydation vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **2**, 448 Anm. 1. Nach ERLENMEYER jun. (*B.* **38**, 2562) entstehen bei unvollständiger Oxydation sehr kleine Mengen Allozimtsäure (Versuchsbedingungen nicht näher angegeben). Zimtaldehyd wird in Chloroform durch Ozon in ein sehr unbeständiges Ozonid übergeführt, das beim Erwärmen mit Wasser auf 60—70° neben Benzaldehyd und Benzoesäure trimeres Glyoxal (Bd. I, S. 760) liefert (HARRIES, TEMME, *B.* **40**, 169). Die Oxydation mit heißer Salpetersäure führt zu Benzaldehyd und Benzoesäure; auch mit siedender Chlorkalklösung wird Benzoesäure erhalten (DU., PÉ., *A. ch.* [2] **57**, 308, 322; *A.* **14**, 53, 64). Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entstehen Benzoesäure und Essigsäure (PERSOZ, *C. r.* **13**, 436; *J. pr.* [1] **25**, 59), daneben Benzaldehyd (MARCHAND, *J. pr.* [1] **25**, 59 Anm.). Zimtaldehyd wird von Nitrobenzol bei Einw. des Sonnenlichtes zu Zimtsäure oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 3821; *G.* **36** II, 201; *R. A. L.* [5] **14** II, 382). Zimtaldehyd gibt mit Natrium unter Gasentwicklung eine grobkrystallinische Masse (ENGLER, LEIST, *B.* **6**, 257). Geht beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in verd. Alkohol in Hydrocinnamoin (Bd. VI, S. 1039) über (THIELE, *B.* **32**, 1296). Beim Sättigen von Zimtaldehyd in Chloroform mit Chlor in der Kälte entsteht α.β-Dichlor-β-phenyl-propionaldehyd (NAAR, *B.* **24**, 246). Einw. von Chlor auf siedendes Zimtöl: DU., PÉ., *A. ch.* [2] **57**, 316; *A.* **14**, 60. Zimtaldehyd addiert 1 Mol.-Gew. Brom in kaltem Chloroform oder CS_2

unter Bildung eines festen und eines flüssigen Dibromids (STRAUS, *B.* **42**, 2875; vgl. ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1814). Absorption von HCl durch Zimtöl: DU., PÉ., *A. ch.* [2] **57**, 324; *A.* **14**, 66. Beim Sättigen der mit Salzsäure versetzten, gekühlten alkoh. Lösung von Zimtaldehyd mit H_2S entstehen α- und β-Tris-thiozimtaldehyd (Syst. No. 2952) (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1452). Zimtaldehyd verbindet sich in CS_2, Chloroform oder Benzol mit „Wasserstoffpersulfid" zu einer amorphen Verbindung $C_9H_8O + H_2S_4$ (BRUNNER, VUILLEUMIER, *C.* **1908 II**, 588). Schüttelt man Zimtaldehyd $^1/_2$ Stde. mit etwa 10 Tln. ca. 5%iger wäßr. schwefliger Säure, so entsteht unter Addition von 1 Mol. H_2SO_3 „zimtaldehydschweflige Säure" (S. 355), während bei 8—10-tägigem Stehenlassen mit überschüssiger schwefliger Säure unter Addition von 2 Mol. H_2SO_3 die viel beständigere „hydrosulfozimtaldehydschweflige Säure" $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot SO_3H$ (Syst. No. 1572) entsteht (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4044, 4045). Schüttelt man Zimtaldehyd mit kalten konz. Lösungen von saurem schwefligsaurem Kalium oder Natrium, so scheiden sich die Additionsprodukte mit 1 Mol. Disulfit aus; fügt man zu einer heißen konz. Lösung von 2 Mol.-Gew. Disulfit 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd, so bilden sich Salze der „hydrosulfozimtaldehydschwefligen Säure" (HEUSLER, *B.* **24**, 1806; vgl. BERTAGNINI, *A.* **85**, 271). Zimtaldehyd löst sich in wäßr. Na_2SO_3-Lösung, wenn das nach der Reaktion $C_9H_8O + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_8O \cdot 2NaHSO_3 + 2NaOH$ entstehende Alkali gebunden wird, z. B. durch CO_2 oder $NaHCO_3$ (TIEMANN, *B.* **31**, 3304) oder durch von Zeit zu Zeit zugesetzte Säure (SADTLER, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **23**, 303; *Am. Soc.* **27**, 1321; BURGESS, *The Analyst* **29**, 82; *C.* **1904 I**, 1457). Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Zimtaldehydlösung entsteht Hydrocinnamid (S. 356) (PEINE, *B.* **17**, 2110; DELÉPINE, *C. r.* **126**, 648; *Bl.* [3] **19**, 270). Zimtaldehyd liefert, in Alkali suspendiert, mit salzsaurem Hydroxylamin das syn- und das anti-Aldoxim (S. 356) (DOLLFUS, *B.* **25**, 1919; BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **27**, 3428). Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit einer wäßr. Hydrazinsalzlösung in der Kälte entsteht Dicinnamalhydrazin (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 49). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120° entsteht das Phenyl-pyrazolin $C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{CH_2 \cdot CH}_{NH \cdot N}$ (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 788; *J. pr.* [2] **52**, 53). Einw. von Phenylhydrazin auf Zimtaldehyd s. S. 353. Bei der Einw. nitroser Gase in Eisessig entstehen als Hauptprodukte 4-Nitro-3-phenyl-isoxazol und Nitrophenyl-furoxan $O\langle{}^{N-O-N}_{C(NO_2)-C \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4625), daneben p-Nitro-benzoesäure, eine Verbindung $C_8H_4O_4N_2$ [F: 143°] (S. 354) und ein zersetzliches gelbes Öl vom Charakter eines Dinitrürs (WIELAND, *A.* **328**, 195). Zimtaldehyd vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Salpetersäure zu einer unbeständigen Verbindung $C_9H_9O_4N$ (S. 355) (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 322; *A.* **14**, 65). Die Nitrierung des Zimtaldehyds mit KNO_3 + konz. Schwefelsäure führt zu o- und p-Nitro-zimtaldehyd (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2336). Einw. von PH_3 + HCl auf Zimtaldehyd: MESSINGER, ENGELS, *B.* **21**, 333. Zimtaldehyd reagiert mit PCl_5 unter Bildung von Cinnamylidendichlorid (Bd. V, S. 482) (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 94). Verhalten des Zimtöls beim Erhitzen mit Kali: DU., PÉ., *A. ch.* [2] **57**, 309; *A.* **14**, 53.

Zimtaldehyd gibt mit Chloroform in Äther bei Gegenwart von Kali und Kalk Trichlormethyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 576) (DRBOGLAW, Ж. **32**, 218; *C.* **1900 II**, 328). Beim Erhitzen des aus Zimtaldehyd und Natrium entstehenden Produktes mit Methyljodid auf 120—130° entsteht wenig Benzalaceton (ENGLER, LEIST, *B.* **6**, 257). Kondensation von Zimtaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von alkoh. Kali: THIELE, *B.* **32**, 1293. Zimtaldehyd kondensiert sich mit Inden in methylalkoholischer Kalilauge zu 3-Cinnamal-inden (Bd. V, S. 697) und 1-Oxycinnamyl-3-cinnamal-inden (Bd. VI, S. 734) (TH., *B.* **33**, 3399). Reagiert mit Fluoren bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von 9-Cinnamal-fluoren (Bd. V, S. 732) (TH., HENLE, *A.* **347**, 304). Beim Kochen von Zimtaldehyd mit Methylalkohol und $ZnCl_2$ bildet sich Benzalaceton (EN., LE.). Zimtaldehyd verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Methylalkohol, der 1%ige Salzsäure enthält, zum Zimtaldehyd-dimethylacetal (S. 354), beim Erwärmen entsteht nebenher ein kohlenstoffärmeres Produkt (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1990). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Thiophenol in Gegenwart von HCl Zimtaldehyd-diphenylmercaptal (S. 359) (BAUMANN, *B.* **18**, 885). Vereinigt sich mit Hydrochinon zu einer labilen Verbindung $2C_9H_8O + C_6H_6O_2$ (S. 354) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1210). Spaltet sich bei längerem Erwärmen mit Formaldehyd und Kalkwasser auf 30—50° in Benzaldehyd und Acetaldehyd, der dann mit dem Formaldehyd unter Bildung von Pentaerythrit $C(CH_2 \cdot OH)_4$ reagiert (VAN MARLE, TOLLENS, *B.* **36**, 1349). Zimtaldehyd läßt sich mit Aceton in Gegenwart von verd. Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zu Cinnamalaceton (S. 390) und Dicinnamal-aceton (Syst. No. 657) kondensieren (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2320; HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 197). Gibt mit Aceton und Zinkchlorid bei 140° 1.2-Distyryl-cyclopenten-(1)-on-(4) (Syst. No. 657) (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1629). Kondensation mit cyclischen Ketonen wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908 I**, 639. Zimtaldehyd gibt mit Natriumcampher in gekühltem Toluol neben

anderen Produkten Cinnamalcampher (S. 463) (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 110; vgl. HALLER, *C. r.* **113**, 25). Liefert mit Acetophenon in Gegenwart von Alkali Cinnamalacetophenon (Syst. No. 655) (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1730; HI., LOHSE, *A.* **336**, 341). Gibt mit Dibenzylketon und 1 Mol.-Gew. HCl das Keton $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 658) (HERTZKA, *M.* **26**, 241). Dagegen führt die Kondensation mit Dibenzylketon in Gegenwart von Diäthylamin zu 1.2.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(3) (Syst. No. 659) (WIELAND, *B.* **37**, 1146). Diphenylketen [angewandt in Form der Verbindung mit Chinolin $2(C_6H_5)_2C:CO + C_9H_7N$] liefert mit Zimtaldehyd bei 140—150° im Wasserstoffstrome $\alpha.\alpha.\delta$-Triphenyl-$\alpha.\gamma$-butadien (Bd. V, S. 730) (STAUDINGER, BUCHWITZ, *B.* **42**, 4258). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Zimtaldehyd und Diacetyl mit alkoh. Ammoniak auf 100° resultiert 4.5-Dimethyl-2-styryl-glyoxalin $C_{13}H_{14}N_2$ (Syst. No. 3485) (WADSWORTH, *Soc.* **57**, 11). Zimtaldehyd kondensiert sich mit Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin zu Cinnamal-acetylaceton $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$ (KNOEVENAGEL, HERZ, *B.* **37**, 4483; RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1458). Kondensiert sich mit Benzalaceton in Gegenwart von Natronlauge zu Benzalcinnamal-aceton (Syst. No. 656) (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3671; FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 76). Liefert mit 1.3-Dioxo-hydrinden bei 110° 1.3-Dioxo-2-cinnamal-hydrinden (Syst. No. 683) (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2142). Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung von Zimtaldehyd und Benzil bei 40° entstehen $\alpha.\alpha'$-Distyryl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin (Syst. No. 1789) und Cinnimabenzil $C_{37}H_{30}O_3N_2$ (Syst. No. 677, bei Benzil) (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 468). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon und alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C-O \\ \quad | \qquad \| \qquad \diagdown \\ C_6H_4-C-N \diagup \end{array} C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$$

(Syst. No. 4206) (WADSWORTH). Zimtaldehyd gibt mit salzsaurem Formiminomethyläther (Bd. II, S. 28) in gekühltem Methylalkohol das Dimethylacetal (S. 354) (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). Läßt sich durch Behandlung mit absol. Blausäure (PINNER, *B.* **17**, 2010) oder mit Kaliumcyanid und Salzsäure (PEINE, *B.* **20**, 2113) in Zimtaldehydcyanhydrin (Syst. No. 1082) überführen. Zimtaldehyd wird von Cyankalium in alkal.-wäßr. Lösung in eine amorphe Verbindung umgewandelt (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1814). Reagiert mit Acetanhydrid beim Kochen (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 253 Anm.), in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **33**, 858) unter Bildung von Cinnamylidendiacetat (S. 354). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160—167° im Druckrohr entsteht stabile Cinnamalessigsäure (F: 165—166°) (Syst. No. 950) (PERKIN, *Soc.* **31**, 403; *J.* **1877**, 791). Mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat entsteht analog α-Cinnamal-propionsäure (PER.). Zimtaldehyd vereinigt sich mit α-Brom-propionsäure-ester in Gegenwart eines Kupferzinkpaares zu einem Produkt, bei dessen Zersetzung mit schwefelsäurehaltigem Wasser β-Oxy-β-styryl-isobuttersäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht (BAIDAKOWSKI, Ж. **37**, 896; *C.* **1906** I, 349). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid und 3 Mol.-Gew. Natriumacetat bei 120° neben einem anderen Produkt α-Cinnamal-buttersäure (EDELEANU, *Bl.* [3] **5**, 172; *Bulet.* **1**, 21). Erhitzt man Zimtaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat, so bildet sich unter CO_2-Abspaltung δ-Methyl-α-phenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien (PERKIN, *Soc.* **35**, 141). Durch Erhitzen von Zimtaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 170° erhält man Phenyl-cinnamal-essigsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 954) (REBUFFAT, *G.* **15**, 105). Das Nitril dieser Säure entsteht durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Benzylcyanid bei Gegenwart von wenig Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2856). Beim Erwärmen von je 1 Mol.-Gew. β-benzal-propionsaurem Natrium, Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 140° bildet sich $\alpha.\zeta$-Diphenyl- $\alpha.\gamma.\varepsilon$-hexatrien (Bd. V, S. 691) (SMEDLEY, *Soc.* **93**, 373). Zimtaldehyd gibt beim Erwärmen mit Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolon

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C-N=C \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO-O \end{array}$$

(Syst. No. 4285) (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 384; ERL., MATTER, *A.* **337**, 273). Gibt mit Oxalylchlorid in kaltem absol. Äther die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, beim Kochen mit überschüssigem Oxalylchlorid Cinnamylidenchlorid (STAUDINGER, *B.* **42**, 3972). Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit Semioxamazid (Bd. II, S. 559) entsteht fast quantitativ das zugehörige Semioxamazon (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590; HANUŠ, *C.* **1903** II, 1091). Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure führt zu Cinnamalmalonsäure (Syst. No. 991), wenn man die Komponenten in Eisessig (STUART, *Soc.* **49**, 365; LIEBERMANN, *B.* **28**, 1439) oder mit alkoh. Ammoniak (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2617) oder mit Diäthylamin (KN., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702) auf 100° erhitzt oder mit Chinolin bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt (RIIBER, *B.* **37**, 2274). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Malonsäure und Chinolin auf 130° entsteht Allocinnamalessigsäure (F: 138°) (DOEBNER, STAUDINGER, *B.* **36**, 4322). Erhitzt man Zimtaldehyd mit Malonsäure und Pyridin, so erhält man die stabile Cinnamalessigsäure (F: 165—166°) (DOE., *B.* **35**, 2137;

HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 197; RIEDEL, *A.* **361**, 99). Läßt man Zimtaldehyd mit Malonsäuredimethylester (MEERWEIN, *A.* **360**, 328, 336) oder -diäthylester (KN., HERZ, *B.* **37**, 4483) und etwas Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man die Cinnamalmalonsäureester. Zimtaldehyd gibt jedoch mit Malonsäuredimethylester und methylalkoholischem Natriummethylat γ-Phenyl-propan-α.α.γ-trimalonsäure-pentamethylester (Syst. No. 1049) (ME., *A.* **360**, 323, 333). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Cyanessigsäure entsteht Cinnamalcyanessigsäure (Syst. No. 991) (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 493; HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 328). Die entsprechende Reaktion mit Cyanessigester setzt in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 13; HIN., LO.) oder Piperidin (BERTINI, *G.* **31** I, 279) schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Kondensation des Zimtaldehyds mit Cyanessigester oder Cyanacetamid bei Gegenwart von NH_3 führt zum Phenyläthyl-dicyan-glutaconimid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} \diagup CH(CN) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown C(CN) \cdot CO \diagup \end{matrix} NH$ (Syst. No. 3364). Daneben entsteht im ersten Falle Cinnamalcyanessigester (PICCININI, *C.* **1903** II, 713). Zimtaldehyd gibt mit Malonitril und alkoh. Natriumäthylat Cinnamalmalonitril (HIN., LO.). Reagiert mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei 90° unter Bildung von gelbem α.ϑ-Diphenyl-α.γ.ε.η-octatetren (Bd. V, S. 709) und β-Cinnamal-propionsäure (Syst. No. 950), bei 130° unter Bildung von Dicinnamal-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2487) und β-Cinnamal-propionsäure (FITTIG, BATT, *A.* **331**, 160). BOUGAULT (*C. r.* **142**, 1540) erhielt aus Zimtaldehyd und bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid γ-Styryl-paraconsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH\begin{matrix} \diagup O \text{———} CO \\ \diagdown CH(CO_2H) \cdot CH_2 \end{matrix}$. Bei der Kondensation des Zimtaldehyds mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht Cinnamalbernsteinsäurediäthylester, daneben das farblose α.ϑ-Diphenyl-α.γ.ε.η-octatetren (Bd. V, S. 709) (FICHTER, HIRSCH, *B.* **34**, 2189). Zimtaldehyd gibt mit Urethan und wenig Salzsäure Cinnamaldiurethan (S. 356) (BISCHOFF, *B.* **7**, 1079). Schüttelt man Zimtaldehyd mit überschüssiger, ziemlich konz. wäßr. Harnstofflösung, so entstehen Cinnamaldiharnstoff und wenig Tricinnamaltetraharnstoff (S. 356), die zweite Verbindung entsteht leichter aus Zimtaldehyd und Harnstoff in warmem Alkohol; aus konz. wäßr. Harnstofflösung und stark überschüssigem Zimtaldehyd bei ca. 60° entsteht eine amorphe Verbindung $C_{10}H_{10}ON_2$ (?) (F: 115—116°) (BIGINELLI, *B.* **24**, 2965; *G.* **23** I, 381). Reagiert mit einer aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser hergestellten, Isoxyharnstoff (Bd. III, S. 96) enthaltenden Lösung unter Bildung von N-Carbaminyl-isozimtaldoxim (Syst. No. 4195) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 33). Mit Thiosemicarbazid in Wasser entsteht Zimtaldehydthiosemicarbazon (S. 357) (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2604). Mit Thioglykolsäure reagiert Zimtaldehyd unter Bildung von Cinnamal-bis-thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 481). Zimtaldehyd liefert mit 1 Mol. Benzaldehydcyanhydrin in Äther beim Einleiten von HCl 5-Phenyl-2-styryl-oxazol (Syst. No. 4201); reagiert analog mit Anisaldehydcyanhydrin (MINOVICI, *B.* **29**, 2102). Gibt mit Brenztraubensäure bei Gegenwart von Natronlauge Cinnamalbrenztraubensäure (ERLENMEYER jun., *B.* **37**, 1319). Bei der Kondensation gleichmolekularer Mengen Zimtaldehyd und Phenylbrenztraubensäure mittels Salzsäure entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \text{———} CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2484) (ERLENMEYER jun., BRAUN, *A.* **333**, 267). Zimtaldehyd bildet mit 1 Mol. Acetessigester in Gegenwart von etwas Piperidin bei tiefer Temperatur α-Cinnamal-acetessigester (Syst. No. 1297) (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 734). Läßt sich in Gegenwart von Methylamin, Diäthylamin, Äthylendiamin, Anilin oder Piperidin auch mit 2 Mol. Acetessigester kondensieren (BIGINELLI, *R. A. L.* [4] **5** I, 530; *G.* **19**, 213); über die Konstitution des Reaktionsproduktes $C_{21}H_{26}O_6$ (Syst. No. 1357) vgl.: KN., WERNER, *A.* **281**, 91; RABE, ELZE, *A.* **323**, 95; KN., *B.* **36**, 2118. Bringt man 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Ammoniak in absol.-alkoh. Lösung zusammen, so entsteht 2.6-Dimethyl-4-styryl-dihydropyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3294) (EPSTEIN, *A.* **231**, 3; vgl. BIGINELLI, *G.* **23** I, 386). Mischt man gleichmolekulare Mengen von salzsaurer Hydroxylaminlösung, Acetessigester und Anilin, gibt zu dem Gemisch 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd und ein dem ganzen Vol. gleiches Vol. 20%ige Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so resultiert 5-Oxo-3-methyl-4-cinnamal-isoxazolin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C \text{——} C \text{—} CH_3 \\ OC \cdot O \cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 4281) (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1339). Gibt mit Lävulinsäure in Gegenwart von Pyridin δ-Cinnamal-lävulinsäure (Syst. No. 1297) (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1116). Gibt mit Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester in Benzol in Gegenwart von Ammoniak oder Diäthylamin den Ester $\begin{matrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 1501) (PETRENKO-KRITSCHENKO, LEWIN, *B.* **40**, 2882; RABE, Priv.-Mitteil.).

Zimtaldehyd liefert mit p-Toluolsulfinsäure β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propionaldehyd $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CHO$ (Syst. No. 748) und die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_7H_7$ (Syst. No. 1510) (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 169). Läßt sich durch Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$ in Zimthydroxamsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ überführen (VELARDI, *G.* **34** II, 70). Zimtaldehyd vereinigt sich leicht mit Aminen unter Wasseraustritt zu Verbindungen $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:NR$, so mit Methylamin (ANDREE, *B.* **35**, 422) und Anilin (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **16**, 1665). Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure auf 200—220° entstehen 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) und dessen Chloräthylat (DOE., v. M., *B.* **16**, 1665; **19**, 1199); auch beim Erhitzen zusammen mit Anilin, Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel wie Nitrobenzol oder Pikrinsäure oder Arsensäure entsteht 2-Phenyl-chinolin (GRIMAUX, *C. r.* **96**, 584; *J.* **1883**, 1326; MURMANN, *M.* **13**, 59; **25**, 621). Beim Erwärmen von Zimtaldehyd mit β-Naphthylamin in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Cinnamal-β-naphthylamin (ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 366; vgl. SCHIFF, *A.* **239**, 384). Mit Äthylendiamin (MASON, *B.* **20**, 271), p-Phenylendiamin (VORLÄNDER, *B.* **40**, 4536; ROTH.), Benzidin (SCHIFF) sind Dicinnamalverbindungen erhältlich. Bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit 1-β-Oxy-α-amino-α.β-diphenyl-äthan (Syst. No. 1859) entstehen 2 opt.-akt. Verbindungen $HO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, bei der Kondensation mit d-β-Oxy-α-amino-α.β-diphenyl-äthan deren optische Antipoden (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2344; ER., ARNOLD, *A.* **337**, 338, 340). Zimtaldehyd reagiert z. B. mit folgenden Aminoverbindungen (meist sehr glatt) unter Bildung von N-Cinnamal-Derivaten: o- und p-Amino-phenol (HAEGELE, *B.* **25**, 2754; MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 403), 1-Oxy-4-amino-naphthalin, 2-Oxy-1-amino-naphthalin (MÖ., AD.), Anthranilsäure (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 595), 2-Oxy-5-amino-benzoesäure (MÖ., AD.; PUXEDDU, *G.* **38** I, 15). Liefert beim Kochen mit p-Toluidino-phenyl-essigsäure-nitril in alkoh. Kalilauge p-Toluidino-phenyl-[α-oxy-cinnamyl]-essigsäure-nitril (Syst. No. 1911) und 2.5-Diphenyl-1-p-tolyl-pyrrol (?) (Syst. No. 3089) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2718). Zimtaldehyd gibt mit Phenylhydroxylamin N-Phenyl-isozimt-aldoxim (Syst. No. 4195) (PLANCHER, PICCININ, *R. A. L.* [5] **14** II, 41). Liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat schon in der Kälte das normale Phenylhydrazon (empfindliche Reaktion auf Zimtaldehyd) (E. FISCHER, *B.* **17**, 575). Das Reaktionsprodukt aus Zimtaldehyd und Methylmagnesiumjodid bezw. -bromid gibt bei der Zerlegung durch Eiswasser Methyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 576) (KLAGES, *B.* **35**, 2649), durch verd. Schwefelsäure α-Phenyl-α.γ-butadien (VON DER HEIDE, *B.* **37**, 2103; vgl. auch GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 477). Ähnlich verläuft die Reaktion mit $C_2H_5\cdot MgBr$ (KL., *B.* **39**, 2591; **40**, 1770). Zimtaldehyd liefert mit $C_6H_5\cdot MgBr$ in Äther bei —22° das [nur durch Oxydation zu Benzalacetophenon charakterisierte] γ-Oxy-α.γ-diphenyl-α-propylen (KOHLER, *Am.* **31**, 660). Liefert mit Acetylen-bis-magnesiumbromid (Bd. IV, S. 668) γ.ζ-Dioxy-α.ϑ-diphenyl-α.η-octadien-δ-in (Bd. VI, S. 1046) (JOZITSCH, Ж. **34**, 243; *Bl.* [3] **30**, 211). Liefert mit γ-Picolin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 160—170° Cinnamal-γ-picolin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_5H_4N$ (Syst. No. 3088) (PROSKE, *B.* **42**, 1450). Zimtaldehyd kondensiert sich bei 140° mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) zu 3-Methyl-1-phenyl-4-cinnamal-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3570) (KNORR, *A.* **238**, 180). Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Barbitursäure C-Cinnamal-barbitursäure (Syst. No. 3623) (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1343). Gibt mit „Senfölessigsäure" $H_2C\langle{S—CO \atop CO—NH}\rangle$ in alkal. Lösung die Cinnamalverbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C\langle{S—CO \atop CO—NH}\rangle$ (Syst. No. 4298); reagiert ebenso mit Pseudothiohydantoin $H_2C\langle{S—C:NH \atop CO—NH}\rangle$ und mit Rhodaninsäure $H_2C\langle{S—CS \atop CO—NH}\rangle$ (ZIPSER, *M.* **23**, 971, 967). — Besitzt stark bactericide Eigenschaften (KOZAI, *C.* **1906** I, 1758; vgl. KOBERT, SCHIMMEL & Co., Ber. v. Okt. **1906**, S. 162).

Verwendung. In der Parfümerie und Likörfabrikation zur Erzeugung des Zimtgeruchs, vgl. z. B. SCHIMMEL & Co., D. R. P. 134789; *C.* **1902** II, 1486.

Nachweis und Bestimmung. Tröpfchen von Zimtaldehyd werden in einer Natriumacetat enthaltenden Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin sogleich gelb und trübe; um die Tröpfchen entsteht eine dunkelgelbe Färbung, die sich durch Erwärmen oder Zusatz von Alkohol über den ganzen Tropfen verbreitet; Benzaldehyd liefert bei gleicher Behandlung einen gelben, flockig-pulverigen Niederschlag in einer fast farblosen Flüssigkeit (BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 1. Heft [Hamburg-Leipzig 1895], S. 58, 60). Phenylhydrazin bringt auch in sehr verd. Zimtaldehydlösungen einen feinkrystallinen, aus Nädelchen bestehenden Niederschlag hervor (E. FISCHER, *B.* **17**, 575; BEHRENS). Farbreaktionen mit Sesamöl + Salzsäure, mit $SnCl_2$-Lösung, mit Vanillin + Salzsäure: REICH, *Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **16**, 455, 457; *C.* **1908** II, 1895. Farbreaktionen mit Phenolen und mit verschiedenen acyclischen, cyclischen und heterocyclischen Verbindungen: FLEIG, *Bl.* [4]

3, 1038. — Die quantitative Bestimmung des Zimtaldehyds ist für die Wertbestimmung gewisser ätherischer Öle, besonders des Cassiaöls, sehr wichtig. Der Aldehydgehalt des Cassiaöls läßt sich volumetrisch dadurch feststellen, daß man einem bestimmten Volum Öl den Aldehyd durch Überführung in wasserlösliche Produkte quantitativ entzieht; dies gelingt sowohl beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung (SCHIMMEL & Co., Ber. v. Okt. **1890**, S. 12; Okt. **1891**, S. 9; *Fr.* **30**, 100, 740; *Gildem.-Hoffm.* 1, 602), als auch mit Na_2SO_3-Lösung bei Neutralisierung durch Essigsäure (BURGESS, *The Analyst* **29**, 81; *C.* **1904** I, 1457; vgl. *Gildem.-Hoffm.* 1, 604). Die gravimetrische Methode von HANUŠ (*Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **6**, 817; *C.* **1903** II, 1091) besteht darin, daß man das Öl in alkoh.-wäßr. Suspension mit Semioxamazid (Bd. II, S. 559) schüttelt, das flockig abgeschiedene Semioxamazon wäscht, trocknet und wägt; diese Methode eignet sich auch zur Wertbestimmung der Zimtrinde. Vorschlag zur gravimetrischen Bestimmung des Zimtaldehyds in Zimtölen als Dicinnamal-p-phenylendiamin, Cinnamal-β-naphthylamin oder Zimtaldehyd-β-naphthylhydrazon: ROTHENFUSSER, *Ar.* **245**, 364, 367, 372; vgl. dazu SCHIMMEL & Co., Ber. v. Apr. **1908**, S. 175. Kritik verschiedener Verfahren: *Gildem.-Hoffm.* 1, 602 ff.; 2, 451 ff.

Verbindungen des Zimtaldehyds mit Säuren s. S. 355.

Verbindungen des Zimtaldehyds mit Metallsalzen. $6C_9H_8O + KI + 3I$ (?). Metallglänzende vierseitige Prismen. F: 27—28°; leicht löslich in Alkohol und Äther; wird durch Wasser zersetzt (APJOHN, *A.* **28**, 314). — $C_9H_8O + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol) (E. ERDMANN, *B.* **37**, 4572). — $2C_9H_8O + SnCl_4$. Citronengelbes Krystallpulver (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3667). — $2C_9H_8O + SnBr_4$. Weiße Krystalle (aus Chloroform). F: 186° (R., L., *B.* **37**, 3667). — $2C_9H_8O + ThCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Äther) (R., SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 450; R., L., *B.* **37**, 3667). — $C_9H_8O + SbCl_5$. Weiße Krystalle (aus Chloroform) (R., L., *B.* **37**, 3666).

Verbindung von Zimtaldehyd mit Hydrochinon $C_{24}H_{22}O_4 = 2C_9H_8O + C_6H_6O_2$. *B.* Durch Lösen von 1 Tl. Hydrochinon in 5 Tln. Zimtaldehyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1210). — Spießige Krystalle. F: 53—55°.

Verbindung $C_{18}H_{15}N$ (wahrscheinlich 2-Phenyl-5-benzyl-pyridin. Redaktion dieses Handbuchs). *B.* Bei der Destillation von Zimtaldehyd-Ammoniumdisulfit (S. 355) mit Kalk (GÖSSMANN, *A.* **100**, 57). Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Verbindet sich bei 100° mit Äthyljodid. — Salzsaures Salz. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in absol. Alkohol und Äther. Zersetzlich. — $2C_{18}H_{15}N + PtCl_4$. Voluminös, körnig-krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und wäßr. Alkohol. — $2C_{18}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Glänzende, kastanienbraune, anscheinend reguläre Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{20}H_{21}ON = C_{18}H_{15}N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Zersetzung des aus $C_{18}H_{15}N$ (s. o.) und C_2H_5I bei 100° entstehenden Produktes mit Ag_2O (GÖSSMANN, *A.* **100**, 66). — Stark alkalisches Öl. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert zerfließliche Salze. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen. Schmeckt bitter. — $2C_{20}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelziegelrote glasglänzende Krystalle (aus Wasser), anscheinend regulär.

Verbindung $C_8H_4O_4N_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. nitroser Gase auf eine gut gekühlte Lösung von Zimtaldehyd in Eisessig (WIELAND, *A.* **328**, 215). — Gelbe Krystalle. F: 143°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Zimtaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther (Bd. II, S. 28) in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). — *Darst.* Man läßt Zimtaldehyd mit 4 Tln. 1%iger methylalkoholischer Salzsäure 6 Tage stehen (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1990). — Flüssigkeit von schwachem Zimtgeruch. Kp_{11}: 125—127° (CL.); Kp_{14}: 127—129°; D^{17}: 1,021 (E. F., H.); D^{15}: 1,023 (CL.). — Läßt sich durch alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 0° zu Phenylglycerinaldehyd-dimethylacetal oxydieren (E. F., H.). Wird beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure in Zimtaldehyd übergeführt (E., F., H.).

Zimtaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (CL., *B.* **31**, 1016). — Flüssig. Kp_{12}: 140—142°; Kp: ca. 264—266°. D^{15}: 0,981. Riecht schwach zimtartig.

Cinnamylidendiacetat, Cinnamaldiacetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen des Gemisches von Zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid mit wenig konz. Schwefelsäure (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] **33**, 858). Man kocht Zimtaldehyd mit $2^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid 3 Stdn. im Ölbade (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 253 Anm.; vgl. auch REBUFFAT, *G.* **20**, 159). — Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Petroläther). F: 85° (TH., M.), 84—85° (R.). Leicht löslich in Alkohol (R.). Liefert bei der Reduktion mit

Essigsäure und Eisenfeilspänen Zimtalkohol (B., L.). Beim Kochen mit Alkalicarbonat erfolgt Spaltung in Zimtaldehyd und Essigsäure (R.).

Oxalsäure-bis-[α-oxy-cinnamyl]-ester (Verbindung von Zimtaldehyd mit Oxalsäure) $C_{20}H_{18}O_6 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Man löst wasserfreie Oxalsäure in Zimtaldehyd bei ca. 50° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1211). — Rundliche tetraederähnliche Krystalle. F: 60—62°. — Wird von Wasser, Benzol und Chloroform zerlegt.

Zimtaldehydschweflige Säure $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4047. — *B.* Man schüttelt Zimtaldehyd mit 10 Tln. etwa 5%iger wäßr. schwefliger Säure (KN., M., *B.* **37**, 4044). — Scheidet schon bei geringem Erwärmen oder bei Zusatz von NaOH oder Alkalicarbonat den Aldehyd wieder ab. — $NH_4C_9H_9O_4S$ (Zimtaldehyd-Ammoniumdisulfit). *B.* Aus Zimtaldehyd und konz. NH_4HSO_3-Lösung (BERTAGNINI, *A.* **85**, 275). Blättchen. — $NaC_9H_9O_4S$ (Zimtaldehyd-Natriumdisulfit). *B.* Aus Zimtaldehyd und kalter konz. $NaHSO_3$-Lösung (HEUSLER, *B.* **24**, 1806; vgl. BE.). Aus zimtaldehydschwefliger Säure durch Zusatz von Natriumacetat (KN., M., *B.* **37**, 4044). Blättchen (aus essigsäurehaltigem Alkohol). Beim Kochen mit Wasser entstehen Zimtaldehyd und $C_6H_5\cdot C_2H_3(SO_3Na)\cdot CH(OH)\cdot SO_3Na$ (Syst. No. 1572) (HEU.). Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei 20° und 37,5°: KERP, WÖHLER, *Arbb. Kais. Gesundh.-Amt* **32**, 99; *C.* **1909** II, 708. — $KC_9H_9O_4S$ (Zimtaldehyd-Kaliumdisulfit). *B.* Aus Zimtaldehyd und kalter konz. $KHSO_3$-Lösung (HEU.; vgl. BE.). Krystalle.

β-Phenyl-propionaldehyd-sulfonsäure („Zimtaldehydhydrosulfonsäure") $C_9H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CHO$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CHO$ s. Syst. No. 1572. — „Hydrosulfozimtaldehydschweflige Säure" $C_9H_{12}O_7S_2 = C_6H_5\cdot C_2H_3(SO_3H)\cdot CH(OH)\cdot SO_3H$ s. ebenda.

Salpetersäure-[α-oxy-cinnamyl]-ester (Verbindung von Zimtaldehyd mit Salpetersäure) $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Vermischen von Zimtöl mit starker Salpetersäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] **57**, 322; *A.* **14**, 65). — Blättchen. Wird von Wasser in seine Bestandteile zerlegt.

Oxalsäure-bis-[α-chlor-cinnamyl]-ester $C_{20}H_{16}O_4Cl_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHCl\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Oxalylchlorid und Zimtaldehyd in kaltem absol. Äther, neben Cinnamylidendichlorid (STAUDINGER, *B.* **42**, 3972). — Blättchen (aus Dichloräthylen). Zersetzt sich bei 106,5—107°. — Spaltet beim Erhitzen fast quantitativ je 1 Mol. CO und CO_2 ab. Gibt beim Erhitzen mit Wasser glatt Oxalsäure. Liefert mit Methylalkohol Oxalsäuredimethylester und Zimtaldehyd. Mit Anilin in Dichloräthylen entsteht Oxanilid.

„Zimtaldehydäthylenthionaminsäure" $C_{11}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). — *B.* Aus Zimtaldehyd, Äthylendiamin und SO_2 in Alkohol (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1013). — Gelblicher, nicht unzersetzt umkrystallisierbarer Niederschlag. F: 165° (Zers.).

Zimtaldehyd-imid, Zimtaldimid $C_9H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:NH$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N=C\cdot S\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}_{CS-S}$ (Syst. No. 4577) in Benzol und alkoh. Salzsäure (BUSCH, *B.* **29**, 2138). — $C_9H_9N + HCl$. Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Bräunt sich gegen 100°. — Wasser zersetzt sofort in NH_4Cl und Zimtaldehyd. Mit Phenylhydrazin entsteht Zimtaldehyd-phenylhydrazon.

Zimtaldehyd-methylimid, Cinnamal-methylamin $C_{10}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 30%iger wäßr. Methylaminlösung (ANDREE, *B.* **35**, 423). — Hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl bezw. Haufwerk hellgelber, bei Handwärme schmelzender Blättchen. Kp_{16}: 134—141°. Leicht löslich in Alkohol. — Zersetzlich. Gibt mit Brom in CS_2 ein dickes Öl, das sich bald unter HBr-Entwicklung zersetzt.

Zimtaldehyd-äthylimid, Cinnamal-äthylamin $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Äthylamin (A., *B.* **35**, 424). — Hellgelbes Öl. Kp_{20}: 143—145°. Geht bald in eine braune Masse über.

N-Carbaminyl-isozimtaldoxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\overset{}{\underset{O}{—}}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4195.

Dicinnamal-äthylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Vermischen von Zimtaldehyd mit Äthylendiamin (MASON, *B.* **20**, 271). — Große Tafeln (aus Äther). F: 109—110°. Mäßig löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol. — Säuren scheiden sofort Zimtaldehyd ab.

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. Zur Zusammensetzung vgl. DELÉPINE, *C. r.* **126**, 648; *Bl.* [3] **19**, 270. — *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Zimtaldehyd in 3—4 Vol. absol. Alkohols (PEINE, *B.* **17**, 2110; vgl. auch LAURENT, *J. pr.* [1] **27**, 309). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Alkohol). F: 106—108° (P.). Molekulare Verbrennungswärme: 3453,5 Cal. (konstanter Druck) (D.). — Einw. von Alkylhalogeniden: D. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250° nicht verändert (P.; vgl. L.). — $C_{27}H_{24}N_2 + HCl + 3H_2O$. Platte Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 225° (D.), 220—221° (P.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, löslich in Alkohol, $CHCl_3$; wird bei 100° wasserfrei (P.). — $2C_{27}H_{24}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (D.). — $C_{27}H_{24}N_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 137° (D.). — Lactat $C_{27}H_{24}N_2 + C_3H_6O_3$. Nadeln. F: 168°. — $2C_{27}H_{24}N_2 + AgNO_3$. Sehr leicht löslich in Chloroform (D.). — $2C_{27}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (P.).

Cinnamal-bis-carbamidsäure-äthylester, Cinnamaldiurethan $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtöl, Urethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 1079). — Sehr feine Nadeln. F: 135—143°. Leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Wird durch Kochen mit Wasser, schneller mit verd. Säuren, in seine Bestandteile zerlegt.

Cinnamaldiharnstoff, Zimtaldehyddiureid $C_{11}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Tricinnamaltetraharnstoff beim Schütteln einer konz. wäßr. Harnstofflösung mit Zimtaldehyd (BIGINELLI, *B.* **24**, 2965; *G.* **23** I, 382). — Krystallpulver. F: 171—172° (Zers.). — Beim Kochen mit Acetessigester entsteht $\begin{array}{l} HN \cdot C(CH_3):C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ OC\text{—}NH\text{—}CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ (Syst. No. 3696).

Tricinnamaltetraharnstoff $C_{31}H_{34}O_4N_8 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Zimtaldehyd mit Harnstoff und Alkohol (B., *B.* **24**, 2965; *G.* **23** I, 383). — Feines Krystallpulver. F: 182—184° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Verhält sich gegen Acetessigester wie Cinnamaldiharnstoff.

Zimtaldehyd-oxime, Zimtaldoxime $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$.

a) ***Zimt-syn-aldoxim*** $C_9H_9ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C \cdot H \\ \| \\ N \cdot OH \end{array}$. Zur Konfiguration vgl. DOLLFUS, *B.* **25**, 1914, 1919. — *B.* Aus Zimtaldehyd in starker Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin (D.), neben dem Zimt-anti-aldoxim (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **27**, 3428). Durch Einw. von HCl auf Zimt-anti-aldoxim in Äther (BA., GO., *B.* **27**, 3428). Beim Behandeln von Zimtaldehyd-cyanhydrin mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol bei 30—50° (BORNEMANN, *B.* **19**, 1512). — Äußerst feine, seideglänzende Nadeln aus Benzol oder Wasser). F: 138,5° (BA., GO., *B.* **27**, 3429). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und in Alkalien (BO.). — Gibt beim Erwärmen mit P_2O_5 (und Infusorienerde) Isochinolin (BA., GO., *B.* **27**, 1956; GO., *B.* **27**, 2795). Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in Zimtsäurenitril über (D.). Beim Erwärmen mit Säuren erfolgt Zersetzung (BO.).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimt-syn-aldoxim und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (DOLLFUS, *B.* **25**, 1920). — Prismen (aus absol. Äther). F: 69—70°. Unbeständig. Zerfällt, der Luft ausgesetzt oder mit Wasser befeuchtet, rasch in Zimtsäurenitril und Essigsäure.

b) ***Zimt-anti-aldoxim*** $C_9H_9ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{array}$. *B.* Neben der syn-Form aus Zimtaldehyd in starker Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin; man extrahiert mit siedendem Petroläther oder Ligroin das leichter lösliche anti-Aldoxim (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **27**, 3428). Neben KOCN aus N-Carbaminyl-isozimtaldoxim (Syst. No. 4195) und wäßr. oder alkoh. Kalilauge (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 39). — Krystalle. F: 63—64° (C.), 64—65° (B., G.). In Alkohol, Äther, Benzol leichter löslich als die syn-Form (B., G.). — Wird in äther. Lösung durch HCl in die syn-Form übergeführt (B., G.). Verhält sich beim Erhitzen mit P_2O_5 wie die syn-Form (s. oben). Kaltes Acetanhydrid liefert ein Gemisch des syn- und anti-Acetats (B., G.).

Acetat $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem stereoisomeren Acetat aus Zimt-anti-aldoxim und Acetanhydrid in der Kälte (B., G., *B.* **27**, 3429). — Blättchen (aus Petroläther). F: 35,5°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Alkohol und Äther.

N-Carbaminyl-isozimtaldoxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC\underset{O}{\text{——}}N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4195.

Zimtaldehyd-[4-nitro-benzal]-hydrazon, [4-Nitro-benzal]-cinnamal-hydrazin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzalhydrazin (S. 260) und Zimtaldehyd in Alkohol (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2466). — Gelbes Pulver (aus Chloroform). F: 169°. Löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Dicinnamalhydrazin, Zimtaldazin, „Cinnamalazin" $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Zimtaldehyd mit einer wäßr. Hydrazinsalzlösung in der Kälte (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 49). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 162° (C., J.). — Schwer löslich in Äther (KNÖPFER, *M.* **30**, 32). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Zimtaldehyd-phenylhydrazon (K.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Zimtaldehyd und Hydrazin (C., J.).

Oxamidsäure-cinnamalhydrazid, Zimtaldehyd-semioxamazon $C_{11}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von heißer wäßr. Semioxamazidlösung mit in Wasser suspendiertem Zimtaldehyd (HANUŠ, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **6**, 820; *C.* **1903** II, 1091; vgl. KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Zartes weißes Pulver; sublimiert in Nadeln; F: 274° (Zers.) (K., U.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser; bei 20° enthalten 100 ccm der Lösung in 96 %igem Alkohol 10 mg, 100 ccm der äther. Lösung 11,7 mg (H.).

Oxalsäure-bis-cinnamalhydrazid, Dicinnamal-oxalhydrazid $C_{20}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Oxalhydrazid (Bd. II, S. 559) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 196). — Schmilzt noch nicht beim Siedepunkt der Schwefelsäure. Fast unlöslich in siedendem absol. Alkohol und siedendem Eisessig.

Malonsäure-bis-cinnamalhydrazid, Dicinnamal-malonhydrazid $C_{21}H_{20}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Malonsäuredihydrazid (Bd. II, S. 592) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 189). — Pulver (aus Alkohol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, $CHCl_3$, wenig löslich in heißem absol. Alkohol.

Bernsteinsäure-bis-cinnamalhydrazid, Dicinnamal-succinhydrazid $C_{22}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Succinhydrazid (Bd. II, S. 617) (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 192). — Pulver (aus Alkohol). F: 239°. Fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, $CHCl_3$.

Zimtaldehyd-[2-methyl-semicarbazon], 2-Methyl-1-cinnamal-semicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man reduziert Nitrosomethylharnstoff (Bd. IV, S. 85) mit Zinkstaub und Essigsäure und schüttelt das so erhaltene 2-Methylsemicarbazid (Bd. IV, S. 549) mit Zimtaldehyd (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 666). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Zimtaldehyd-thiosemicarbazon, 1-Cinnamal-thiosemicarbazid $C_{10}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus alkoh. Zimtaldehyd und wäßr. Thiosemicarbazid (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2604). — Weiße Krystalle (aus Äther). F: 123°. Unlöslich in kaltem Wasser, Xylol, CS_2, $CHCl_3$.

Zimtaldehyd-[4-allyl-thiosemicarbazon], 4-Allyl-1-cinnamal-thiosemicarbazid $C_{13}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit 4-Allyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) in Alkohol (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* **27**, 626). — Seideglänzende Nadeln (aus Methylalkohol). F: 165—166°. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

α-Chlor-zimtaldehyd, α-Chlor-β-phenyl-acrolein $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von α.β-Dichlor-hydrozimtaldehyd (S. 305) in Eisessig mit einem geringen Überschuß von Kaliumacetat (NAAR, *B.* **24**, 246). — Glänzende Krystalle (aus Äther + Benzin). Rhombisch bipyramidal (BRAUNS, *Z. Kr.* **22**, 294; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 612). F: 32,1° (BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 252), 34—36° (N.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (N.). Erstarrungspunkte der isomorphen Gemische von α-Chlor- und α-Brom-zimtaldehyd: KÜSTER, *Ph. Ch.* **8**, 590. Krystallisationsgeschwindigkeit dieser Gemische: BO., SSACHAROW, *C.* **1907** I, 1719. Spezifische Wärme und Schmelzwärme dieser Gemische: BO., WI. — Addiert Chlor und Brom, wenn bei der Reaktion nicht gekühlt und außer einer geringen Menge von Chloroform oder Eisessig zwecks Verflüssigung kein Verdünnungsmittel verwendet wird (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1072).

Oxim $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CH:N \cdot OH$. Tafeln. F: 157—159°; leicht löslich in Alkohol (NAAR, *B.* **24**, 247). — Beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht 3-Chlor-isochinolin (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 1532).

α-Brom-zimtaldehyd, α-Brom-β-phenyl-acrolein $C_9H_7OBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CHO$. *B.* Man kocht α.β-Dibrom-hydrozimtaldehyd (S. 305) mit alkoh. Kaliumacetat (STRAUS, *B.* **42**, 2876; vgl. ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1815). — Tafeln (aus Alkohol), stark glänzende Prismen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BRAUNS, *Z. Kr.* **22**, 295; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 612). F: 70,5° (BOGOJOWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 252), 72—73° (Z., v. H.). Beobachtungen an Gemischen mit α-Chlor-zimtaldehyd s. S. 357. — Wird von CrO_3 in Eisessig zu α-Brom-zimtsäure (Syst. No. 948) oxydiert (Z., v. H.). Reagiert nicht mit Brom, selbst nicht bei Abwesenheit eines Lösungsmittels (CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **136**, 1072; vgl. Z., v. H.). Verhalten gegen $NaHSO_3$-Lösung: ST., *B.* **42**, 2877. Kondensation des α-Brom-zimtaldehyds mit Resorcin: DANCKWORTT, *B.* **42**, 4171. Die Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid (KLAGES, *B.* **39**, 2594) oder Methylmagnesiumjodid (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3185) führt zu 1^2-Brom-1^3-oxy-1-[buten-(1^1)-yl]-benzol (Bd. VI, S. 576).

Dimethylacetal $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-zimtaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther (Bd. II, S. 28) in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1017). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{15}: 161—162°. D^{15}: 1,358.

Diäthylacetal $C_{13}H_{17}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt α-Brom-zimtaldehyd und Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von etwas HCl (CLAISEN, *B.* **40**, 3907). Aus α-Brom-zimtaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (C., *B.* **31**, 1017). — Fast geruchloses Öl. Kp_{15}: 170—171°; D^{15}: 1,266 (C., *B.* **31**, 1017). — Liefert mit alkoh. Kalilauge das Acetal des Phenylpropiolaldehyds (C., *B.* **31**, 1017).

Oxim $C_9H_8ONBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot OH$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 135—136° (NAAR, *B.* **24**, 247).

2-Nitro-zimtaldehyd, o-Nitro-zimtaldehyd $C_9H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Neben p-Nitro-zimtaldehyd beim Nitrieren von Zimtaldehyd (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2336). Man kocht die durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Acetaldehyd entstehende Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO + CH_3\cdot CHO$ (Syst. No. 748) mit Acetanhydrid (BAEYER, DREWSEN, *B.* **16**, 2207; vgl. DI., E.; MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 127° (B., DR.), 127—127,5° (DI., E.). Leicht löslich in Chloroform und in kochendem Wasser, schwerer in Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Wasser (B., DR.). Beständig gegen Einw. des Lichtes (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **11** I, 281; *G.* **33** I, 373; *B.* **35**, 1997). — Liefert bei der Reduktion Chinolin (B., DR.).

3-Nitro-zimtaldehyd, m-Nitro-zimtaldehyd $C_9H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 100 g m-Nitro-benzaldehyd, 2 Liter Alkohol und 4 Liter Wasser mit 35 g käuflichem Acetaldehyd und 70 g 10%iger Natronlauge und läßt 12 Stunden lang stehen (KINKELIN, *B.* **18**, 484). Man kocht die durch (Kondensation von m-Nitro-benzaldehyd und Acetaldehyd entstehende) Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO + CH_3\cdot CHO$ (Syst. No. 748) mit wasserentziehenden Mitteln wie Alkohol oder Essigsäureanhydrid (GÖHRING, *B.* **18**, 720; vgl. MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). — Feine Nadeln (aus Wasser), dünne Prismen (aus Alkohol). F: 116°; schwer löslich in heißem Wasser, in kaltem Alkohol oder Äther, leicht in Benzol, Eisessig (K., G.).

4-Nitro-zimtaldehyd, p-Nitro-zimtaldehyd $C_9H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Man kocht die (durch Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd mit Acetaldehyd entstehende) Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO + CH_3\cdot CHO$ (Syst. No. 748) mit Essigsäureanhydrid (GÖHRING, *B.* **18**, 372) oder Eisessig (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 348). Beim Nitrieren von Zimtaldehyd, neben o-Nitro-zimtaldehyd (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2336; vgl. MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 402). — *Darst.*, ausgehend von p-Nitro-benzaldehyd und Acetaldehyd, ohne Isolierung des Zwischenproduktes: FECHT, *B.* **40**, 3898. — Lange Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 141—142° (D., E.). Leicht löslich in Lösungsmitteln (Gö.).

Oxim $C_9H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Man kocht p-Nitro-zimtaldehyd mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda in alkoh.-wäßr. Lösung (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 349). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178—179°.

α-Chlor-2-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben dem p-Nitro-Derivat beim Nitrieren von α-Chlor-zimtaldehyd (NAAR, *B.* **24**, 247). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Leichter löslich in Alkohol und Äther als das p-Nitro-Derivat.

Oxim $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot OH$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 191° (NAAR, *B.* **24**, 248).

α-Chlor-3-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Man chloriert m-Nitro-zimtaldehyd in $CHCl_3$ und läßt das gebildete Dichlorid mit Eisessig und Kaliumacetat stehen (NAAR, *B.* **24**, 251). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Oxim $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot OH$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 185—186° (NAAR, *B.* **24**, 251).

α-Chlor-4-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von α-Chlor-zimtaldehyd, neben α-Chlor-2-nitro-zimtaldehyd (NAAR, *B.* **24**, 247). — Nädelchen. F: 145°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Oxim $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot OH$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 213—215° (NAAR, *B.* **24**, 248).

α-Brom-2-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl.: EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 353; NAAR, *B.* **24**, 247, 251. — *B.* Neben α-Brom-4-nitro-zimtaldehyd beim Behandeln von α-Brom-zimtaldehyd mit kalt gehaltener Salpetersäure (D: 1,5) unter 0°; man trennt die Isomeren durch Umkrystallisieren aus Alkohol (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1816). — Durchsichtige gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 96—97°; viel leichter löslich als das 4-Nitro-Derivat (Z., v. H.).

Oxim $C_9H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (NAAR, *B.* **24**, 248).

α-Brom-3-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. NAAR, *B.* **24**, 251. — *B.* m-Nitro-zimtaldehyd nimmt in Eisessig leicht 2 At.-Gew. Brom auf und bildet ein öliges Additionsprodukt, das beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung in HBr und α-Brom-3-nitro-zimtaldehyd zerfällt (KINKELIN, *B.* **18**, 485). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 90°.

Oxim $C_9H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot OH$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 199—200° (NAAR, *B.* **24**, 252).

α-Brom-4-nitro-zimtaldehyd $C_9H_6O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CHO$. *B.* Neben α-Brom-2-nitro-zimtaldehyd beim Behandeln von α-Brom-zimtaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,5) unter 0°; man trennt die Isomeren durch Umkrystallisieren aus Alkohol (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **17**, 1816). Durch Eintragen von Brom in die erwärmte Eisessiglösung des p-Nitro-zimtaldehyds (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 351). — Gelbliche Nädelchen oder kompaktere Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 136° (Z., v. H.; E., G.).

Oxim $C_9H_7O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207° (NAAR, *B.* **24**, 248).

α- und β-Tris-thiozimtaldehyd $C_{27}H_{24}S_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH<\begin{matrix}S-CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\\ \\ S-CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>S$ s. Syst. No. 2952.

Zimtaldehyd-diphenylmercaptal $C_{21}H_{18}S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Zimtaldehyd und 2 Mol.-Gew. Thiophenol (BAUMANN, *B.* **18**, 885). — Glänzende Nadeln (aus Ligroin). F: 80—81°.

Zimtaldehyd-bis-[4-brom-phenyl]-mercaptal $C_{21}H_{16}Br_2S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Brom-thiophenol durch HCl (B., *B.* **18**, 885). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Schmilzt nicht unzersetzt bei 105—107°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Zimtaldehyd-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal $C_{23}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und dem Zinksalz des 4-Nitro-benzylmercaptans in alkoh. Salzsäure (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2008). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 140°.

Cinnamal-bis-thioglykolsäure $C_{13}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Vermischen von Zimtaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* **21**, 481). — Blättchen (aus Wasser). F: 142—143°. — Wird von Zinkstaub und Alkali in Thioglykolsäure und Cinnamylthio-essigsäure (Bd. VI, S. 571) zerlegt.

2. ***1¹-Oxo-1-allyl-benzol, Vinyl-phenyl-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-propylen, ω-Methylen-acetophenon*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-propiophenon (S. 302) mit alkoh. KI-Lösung (KOHLER, *Am.* **42**, 386). Bei der Destillation von salzsaurem Tris-[β-benzoyl-äthyl]-amin $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N + HCl$ mit

Wasserdampf (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2187). — Öl. Kp_{18}: 115° (K.). — Verwandelt sich am Licht allmählich in ein hornartiges Produkt (SCH., T.). Zersetzt sich, unter gewöhnlichem Druck schnell erhitzt, bei 150—160° (K.). Reduziert sofort $KMnO_4$ (K.). Gibt mit Brom in CS_2 $\alpha.\beta$-Dibrom-propiophenon (K.). Addiert Natriumdisulfit zum Natriumsalz der Propiophenon-β-sulfonsäure (K.). Addiert Alkohol bei Gegenwart einer Spur HCl zu β-Äthoxy-propiophenon (K.). Bei Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht 1.5-Diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3475) (K.; vgl. auch SCH., T.). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Propylphenylketon, durch Phenylmagnesiumbromid in β-Phenyl-propiophenon überführen (K.).

3. ***1-Oxo-hydrinden, Indanon-(1), α-Keto-hydrinden, Hydrindon-(1), α-Hydrindon*** C_9H_8O, s. nebenstehende Formel. *B.* Man tröpfelt 20 g Acrylsäurechlorid (Bd. II, S. 400), gelöst in 34 g Benzol, zu einem Gemisch aus 20 g $AlCl_3$ und 60 g CS_2 (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 570; *A. ch.* [7] **2**, 199; KOHLER, *Am.* **42**, 376, 380). Durch Einw. von sublimiertem $FeCl_3$ auf β-Phenyl-propionsäure-chlorid (Syst. No 942) in CS_2 (WEDEKIND, *A.* **323**, 255). Entsteht neben 2-[α-Chlor-γ-phenyl-propenyl]-indanon(?) (Syst. No. 655), wenn man unter zeitweiligem Erwärmen 25 g β-Phenyl-propionsäure-chlorid in 40 g Petroläther mit 25 g $AlCl_3$ ca. 1/2 Stde. lang behandelt (KIPPING, *Soc.* **65**, 485). Bei der Destillation von β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 980) (WISLICENUS, KÖNIG, *A.* **275**, 342). Bei gelindem Erwärmen von 5 g β-[2-Cyan-phenyl-]-propionsäure-äthylester (Syst. No. 980) mit 10 ccm konz. Salzsäure (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* **22**, 2018). — Tafeln (aus der Schmelze), Nädelchen (aus Wasser), Platten (aus Petroläther). Riecht phthalidartig, schmeckt bitter (G., H.). F: 40° (G., H.), 40—41° (WI., KÖ.; KI.), 41—42° (KO.), 42° (M.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (M.). Kp: 243—245° (G., H.); Kp_{739}: 241—242°; Kp_{23}: 111—116° (WI., KÖ.). D^{42}: 1,099 (WI., KÖ.); D^{40}_{40}: 1,1028; D^{50}_{50}: 1,0993; D^{60}_{60}: 1,0962; D^{70}_{70}: 1,0934; D^{80}_{80}: 1,0980 (PERKIN, *Soc.* **65**, 489; **69**, 1201). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (M.). Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **65**, 489; **69**, 1243. Bildet mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) eine krystalline Verbindung, die durch Wasser wieder zerlegt wird (G., H.) — α-Hydrindon erleidet beim Destillieren an der Luft geringe Zersetzung (WI., KÖ.). Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) leicht zu Phthalsäure oxydiert (WI., KÖ.; REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 242). Bei der Einw. von metallischem Natrium auf α-Hydrindon in Äther entsteht in geringer Menge eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ (?) [farblose Krystalle; F: ca. 104°] (WI., KÖ.). Die Chlorierung in siedendem Eisessig führt zu einem Dichlorhydrindon (S. 361) und 2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) (WI., KÖ.). Mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig bildet sich in der Kälte hauptsächlich 2-Brom-hydrindon-(1) (KI., *Soc.* **65**, 500); mit 2 Mol.-Gew. Brom in siedendem Chloroform entsteht 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) (HAUSMANN, *B.* **22**, 2025; KI.). α-Hydrindon wird durch Schütteln mit kalter NaOBr-Lösung in 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) übergeführt (RE., KI., *P. Ch. S.* No. 157; *B.* **29** Ref., 869), mit überschüssigem NaOBr bei 100° entsteht Oxy-indonyl-hydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C(OH)\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 783) (RE., KI., *Soc.* **71**, 247). Gibt mit $NaNO_2$ und Essigsäure (KI., *Soc.* **65**, 492) oder mit Isoamylnitrit, Alkohol und Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2604) 2-Isonitroso-hydrindon-(1) (Syst. No. 673). Durch Eintragen von α-Hydrindon in Salpetersäure (D: 1,5) bei höchstens 15° erhält man ein Nitro-hydrindon (S. 363) (KI., *Soc.* **65**, 495). Die Einw. von PCl_5 auf geschmolzenes α-Hydrindon führt zu x.x-Dichlor-inden (Bd. V, S. 516) (HAUSMANN, *B.* **22**, 2025). Durch Destillation des α-Hydrindons mit Zinkstaub, ferner durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 230° oder mit konz. Salzsäure auf 100° entsteht unter Wasserabspaltung Truxen $C_{27}H_{18}$ (Bd. V, S. 752) (H., *B.* **22**, 2022, 2024), desgleichen beim Erhitzen mit P_2O_5 (KI., *Soc.* **65**, 272). Beim Kochen mit mäßig verd. Schwefelsäure entsteht erst Anhydro-bis-α-hydrindon $C_{18}H_{14}O$ (Syst. No. 656), dann Truxen (KI., *Soc.* **65**, 272, 278, 496). α-Hydrindon kondensiert sich in Gegenwart von alkoh. Kali mit Aceton in der Wärme zu 2-Isopropyliden-indanon-(1), mit Benzaldehyd schon in der Kälte zu 2-Benzal-indanon-(1) (KI., *Soc.* **65**, 498, 500). Gibt mit Salicylaldehyd in methylalkoholischem Kali 2-[2-Oxy-benzal]-indanon-(1), in alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{-C\lessdot O-C_6H_4}{CH_2}>C-\overset{|}{C}H-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_4$ (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1087).

Oxim, 1-Oximino-hydrinden $C_9H_9ON = C_9H_8{:}N\cdot OH$. *B.* Man kocht α-Hydrindon mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser und der berechneten Menge Soda (HAUSMANN, *B.* **22**, 2021) oder läßt die alkoh.-wäßr. Lösung in der Kälte stehen (H.; WISLICENUS, KÖNIG, *A.* **275**, 344). Beim Erwärmen der wäßr.-alkoh. α-Hydrindon-Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Kali (KIPPING, *Soc.* **65**, 490). — Glänzende

Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (H.), 144—144,5° (W., Kö.), 143—144° (Ki.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (Wi., Kö.). — Bei längerem Kochen der äther. Lösung mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 entsteht neben anderen Produkten in kleiner Menge das isomere Hydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\NH-CO\end{smallmatrix}$ (Ki.). Beim Erhitzen mit wenig konz. Salzsäure entstehen Anhydro-bis-α-hydrindon $C_{18}H_{14}O$ (Syst. No. 656) und Truxen $C_{27}H_{18}$ (Revis, Ki., *Soc.* **71**, 248). Gibt mit Acetylchlorid ein Acetylderivat [Nadeln (aus Petroläther); F: 84,5—85,5°; leicht löslich] (Ki.).

Azin $C_{18}H_{16}N_2 = C_9H_8:N\cdot N:C_9H_8$. *B.* Man fügt zu einer alkoh. Lösung von α-Hydrindon schwefelsaures Hydrazin und dann in der Wärme Kalilauge (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 250). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol), Platten (aus Methylalkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 164—165° (Zers.). Schwer löslich in kochendem Methylalkohol und in Petroläther, leicht in Benzol, sehr leicht in kochendem Chloroform.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3 = C_9H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Hydrindon mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 241). — Tafeln mit 7 Mol. Wasser (aus verd. Essigsäure). Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei gegen 239° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, schwer löslich in verd. Alkohol.

6-Chlor-hydrindon-(1) $C_9H_7OCl = C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Durch Eintragen von p-Chlor-hydrozimtsäure in konz. Schwefelsäure bei 180° (Miersch, *B.* **25**, 2112). — Platten (aus Alkohol). F: 79—80°.

Chlor-hydrindon-(1) $C_9H_7OCl = C_6H_3Cl<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$ [wahrscheinlich Gemisch von 5-Chlor- und 7-Chlor-hydrindon-(1)]. *B.* Man löst 10 g m-Chlor-hydrozimtsäure in 160 g konz. Schwefelsäure bei 150—170° und kühlt schnell ab (v. Miller, Rohde, *B.* **23**, 1893). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht pfefferminzartig; F: 95°; Kp: 274°; leicht sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser (v. M., R.). — Liefert bei der Oxydation 4-Chlor- und 3-Chlor-phthalsäure (Miersch, *B.* **25**, 2115).

2.2- oder 2.3- oder 3.3-Dichlor-hydrindon-(1) $C_9H_6OCl_2$. *B.* Man sättigt eine schwach siedende Lösung von α-Hydrindon in 10 Tln. Eisessig mit Chlor (Wislicenus, König, *A.* **275**, 346; Kipping, *Soc.* **65**, 503). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 74—74,5° (W., Kö.).

2.2.3-Trichlor-hydrindon-(1) $C_9H_5OCl_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHCl\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.2.3-Trichlor-indanol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1082) mit verd. Chromsäure; man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisiert aus verd. Alkohol um (Zincke, Frölich, *B.* **20**, 2894). — Dicke zugespitzte Nadeln oder Prismen. Riecht ähnlich wie Benzophenon. F: 58—59°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Löst sich in Natron unter Bildung von o-[Dichlor-vinyl]-benzoesäure. Salzsaures Hydroxylamin wirkt nicht ein. Liefert mit Methylamin das Monomethylimid des 2-Chlor-indandions-(1.3) (Syst. No. 673).

2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) $C_9H_4OCl_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CCl_2\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme Eisessiglösung von 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (S. 384); man läßt einige Zeit stehen und verdunstet dann an der Luft (Zincke, Frölich, *B.* **20**, 2054). Man leitet durch eine siedende Lösung von 1 Tl. α-Hydrindon in 1 Tl. Eisessig überschüssiges Chlor (Wislicenus, König, *A.* **275**, 346). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1297) im Chlorstrome auf 200° (Zincke, Engelhardt, *A.* **283**, 355). — Täfelchen (aus Ligroin), dicke gestreifte Prismen oder rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). F: 104,5—105,5° (W., K.), 107—108°; sublimiert aber schon früher (Z., F.). Bildet leicht übersättigte Lösungen (W., K.). — Wird von $SnCl_2$ zu 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) reduziert (Z., F.). Beim Erwärmen mit wäßr.-alkoh. Natronlauge entsteht o-[Trichlor-vinyl]-benzoesäure (Z., F.). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf 150—160° entsteht das Oxim des 1.2-Dichlor-inden-(1)-ons-(3) (Z., F.).

Perchlorhydrindon-(1) $C_9OCl_8 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CCl_2\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen auf 180° von Perchlorindon (S. 384) mit Salzsäure und Braunstein im Überschuß (Zincke, Günther, *A.* **272**, 267). — Warzen (aus Benzin). F: 112—113°. Leicht löslich in Äther, Eisessig,

Benzol. — $SnCl_2$ reduziert zu Perchlorindon. Natronlauge erzeugt 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[trichlor-vinyl]-benzoesäure.

2-Brom-hydrindon-(1) $C_9H_7OBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CHBr$. *B.* Neben wenig 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) beim Stehen einer Eisessiglösung von α-Hydrindon mit 1 Mol.-Gew. Brom (KIPPING, *Soc.* **65**, 500). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus Petroläther). F: 38—39°; leicht löslich in den meisten Solvenzien; zersetzt sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck (KI.). — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen Phthalsäure und 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) (REVIS, KI., *Soc.* **71**, 242). Kaltes alkoh. Kali erzeugt Hydrindonyl-brom-hydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH\cdot CBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 682) (R., KI.).

4-Brom-hydrindon-(1) $C_9H_7OBr = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH_2$. *B.* Aus o-Brom-hydrozimtsäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure bei 180° (MIERSCH, *B.* **25**, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95,5—96,5°.

6-Brom-hydrindon-(1) $C_9H_7OBr = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH_2$. *B.* Man löst p-Brom-hydrozimtsäure in konz. Schwefelsäure bei 145° und gießt auf Eis (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1892; KLOBSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 720; vgl. auch GÖHRING, *C.* **1877**, 798, 813). — Spieße (aus CS_2), Nädelchen (aus Wasser). F: 112° (G.), 111—112° (v. M., R.). — Kondensiert sich leicht mit Benzaldehyd in alkal. Lösung zu 6-Brom-2-benzal-hydrindon-(1), reagiert entsprechend mit o- und m-Oxy-benzaldehyd und Piperonal; die analogen Kondensationen mit p-Oxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin gelingen leichter in Gegenwart von Salzsäure (KL., Ko.).

Brom-hydrindon-(1) $C_9H_7OBr = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH_2$ [wahrscheinlich Gemisch von 5-Brom- und 7-Brom-hydrindon-(1)]. *B.* Man löst 3,5 g m-Brom-hydrozimtsäure in 100 g auf 145° erhitzter konz. Schwefelsäure und gießt auf Schnee (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1891). — Nadeln. F: 122—123° (v. M., R.). — Liefert bei der Oxydation etwas 3-Brom-phthalsäure und wahrscheinlich auch 4-Brom-phthalsäure (MIERSCH, *B.* **25**, 2114).

2.2-Dibrom-hydrindon-(1) $C_9H_6OBr_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CBr_2$. *B.* Aus α-Hydrindon und 2 Mol.-Gew. Brom in siedendem Chloroform (HAUSMANN, *B.* **22**, 2025; KIPPING, *Soc.* **65**, 501). Beim Schütteln von α-Hydrindon mit kalter NaOBr-Lösung (REVIS, K., *P. Ch. S.* No. 157; *B.* **29** Ref., 869). Aus 2-Acetyl- oder 2-Benzoyl-hydrindon-(1) und Brom in überschüssigem Alkali (THIELE, FALK, *A.* **347**, 119, 121). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (MARSHALL, *Soc.* **65**, 501; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 357). F: 132° (K.; TH., F.), 133—134° (H.). Leicht löslich in den meisten Solvenzien (K.). — Wird am Licht gelbbraun (K.). Gibt mit kaltem alkoh. Kali Indonylbromhydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C-CBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 683), mit kalter alkoh. Natriumäthylatlösung eine Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Br$ (s. u.) (R., K., *Soc.* **71**, 245). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4\cdot CO)_3$ (Syst. No. 712) (K.)

Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Br$. *B.* Aus 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) durch kaltes alkoh. Natriumäthylat (R., K., *Soc.* **71**, 246). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 173—174°. Leicht löslich in heißem Benzol, mäßig in Alkohol, wenig in Äther.

2.3-Dichlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1) $C_9H_4OCl_2Br_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CClBr}{CO}>CClBr$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (S. 384) und Brom (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* **20**, 2055). Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (S. 384) (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 145). — Schmilzt, rasch erhitzt, bei 125—126° (Z., F.), 131° (R., H.). — Beginnt beim Schmelzen in 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und Brom zu zerfallen (Z., F.; R., H.); diese Spaltung vollzieht sich auch bei Einw. von SO_2, $SnCl_2$, KI (Z., F.), siedendem Alkohol (R., H.). Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht das Oxim des 1.2-Dichlor-inden-(1)-ons-(3), beim Erhitzen mit alkoh. Anilin das Monoanil des 2-Chlor-indandions-(1.3) (Z., F.). — Wäßr.-alkoh. Natronlauge erzeugt o-[α.β-Dichlor-β-brom-vinyl]-benzoesäure (Z., F.).

2.3.4.5.6.7-Hexachlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1) $C_9OCl_6Br_2 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CClBr}{CO}>CClBr$. *B.* Man erwärmt im Einschlußrohr Perchlorindon (S. 384) mit Brom auf 40—50° (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 268). — Kleine Krystallkörner. Zersetzt sich bei 105—106° in Brom und Perchlorindon, das dann bei 148—149° schmilzt.

2.2.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(1) $C_9H_4OBr_4 = C_6H_4<\substack{CBr_2\\CO}>CBr_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (S. 385) in $CHCl_3$ mit Brom (Roser, Haselhoff, *A.* **247**, 142). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$ oder Eisessig). F: 124° (Zers.). — Beim Kochen mit Alkohol wird das Dibromindenon regeneriert. Alkoh.-wäßr. Natron bewirkt Spaltung in HBr und o-[Tribrom-vinyl]-benzoesäure.

Oxim $C_9H_5ONBr_4 = C_6H_4<\substack{CBr_2\\C(:N\cdot OH)}>CBr_2$. *B.* Wurde einmal beim Erwärmen von 2.2.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(1) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol erhalten (Roser, Haselhoff, *A.* **247**, 143). — F: 214°.

6-Jod-hydrindon-(1) $C_9H_7OI = C_6H_3I<\substack{CH_2\\CO}>CH_2$. *B.* Aus p-Jod-hydrozimtsäure und konz. Schwefelsäure bei 170—180° (Miersch, *B.* **25**, 2113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°.

x-Nitro-hydrindon-(1) $C_9H_7O_3N = O_2N\cdot C_9H_7O$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von α-Hydrindon in Salpetersäure (D: 1,5) bei höchstens 15° (Kipping, *Soc.* **65**, 495). — Nadeln (aus Petroläther-Chloroform). F: 77—78°. Sehr schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in den anderen üblichen Solvenzien.

4. ***2-Oxo-hydrinden, Indanon-(2), β-Keto-hydrinden, Hydrindon-(2), β-Hydrindon*** C_9H_8O, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2-Nitro-inden (Bd. V, S. 517) mit Zinkstaub und Essigsäure und destilliert das ausgeätherte Reduktionsprodukt (β-Hydrindonoxim) mit verd. Schwefelsäure (Wallach, Beschke, *A.* **336**, 3). Durch Erwärmen von Hydrindenglykol (Bd. VI, S. 970) mit verd. Schwefelsäure (Heusler, Schieffer, *B.* **32**, 30). Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 2-Oxy-1-methoxy-hydrinden mit verd. Schwefelsäure, neben Anhydro-bis-β-hydrindon $C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>C:C<\substack{C_6H_4\\CO}>CH_2$ (Syst. No. 656) (H., Schi.). Beim Kochen von 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) mit verd. Schwefelsäure (Moore, Thorpe, *Soc.* **93**, 186). In schlechter Ausbeute bei der Destillation von entwässertem o-phenylendiessigsaurem Calcium (Syst. No. 980) (Schad, *B.* **26**, 222; Wislicenus, Benedikt, *A.* **275**, 353). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 58° (Schad; H., Schi.; Wa., Besch.; M., Th.), 61° (Wi., Ben.). Mit Wasserdampf flüchtig, siedet nicht unzersetzt bei 220—225°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, fast unlöslich in Wasser (Wi., Ben.). Nach M., Th. völlig luftbeständig; nach Wi., Ben. und H., Schi. zersetzt es sich an der Luft. — β-Hydrindon wird von warmer Salpetersäure in Phthalsäure übergeführt; in Äther wird es von wäßr. $KMnO_4$-Lösung zu Homophthalsäure oxydiert (Wi., Ben.). Läßt sich in Chloroform bromieren, wodurch 1-Brom-hydrindon-(2), 1.3-Dibrom- und 1.1.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(2) erhältlich sind (Creeth, Thorpe, *Soc.* **93**, 1507). Durch Eintragen von β-Hydrindon in gekühlte rauchende Salpetersäure erhält man 5-Nitro-hydrindon-(2) (H., Schi.). β-Hydrindon liefert mit alkoh. Isoamylnitrit und etwas Salzsäure 2-Keto-1.3-diisonitroso-hydrinden (Syst. No. 698) (H., Schi.). Beim Kochen von β-Hydrindon mit verd. Schwefelsäure oder beim Stehenlassen mit wäßr.-methylalkoholischer Natronlauge entsteht Anhydro-bis-β-hydrindon (Syst. No. 656) (H., Schi.). Gibt mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart geringer Mengen von Oxydationsmitteln wie Selensäure Blaufärbung (M., Th.).

$$C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>CO \quad \text{(Ringbezifferung 1–7, CO in 2)}$$

Oxim, 2-Oximino-hydrinden $C_9H_9ON = C_9H_8:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von β-Hydrindon mit alkoh. Hydroxylamin (Schad, *B.* **26**, 222; Wislicenus, Benedikt, *A.* **275**, 355). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Chloroform), Schüppchen (aus Äther). F: 152° (Zers.) (Sch.), 155° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, $CHCl_3$ (W., B.).

Semicarbazon $C_{10}H_{11}ON_3 = C_9H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 203—205° (Wallach, Beschke, *A.* **336**, 3).

1.1.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(2) $C_9H_4OCl_4 = C_6H_4<\substack{CCl_2\\CCl_2}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk auf 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxo-naphthalintetrahydrid (Zincke, Fries, *A.* **334**, 356). — Säulen von triklinem Habitus (aus Benzin). F: 98°. Leicht löslich außer in Benzin. — Beim Lösen in Alkali entsteht Phthalid-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\substack{CH-CO_2H\\CO}>O$. Salpetersäure (D: 1,5) erzeugt Phthalonsäure.

1-Brom-hydrindon-(2) $C_9H_7OBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CHBr}>CO$. *B.* Aus β-Hydrindon und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (CREETH, THORPE, *Soc.* **93**, 1508). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol oder Benzin). F: 91°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in heißem wäßr. Alkali. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Lösung unter Verlust von HBr. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten unter Abspaltung von Brom. Gibt mit HCN 1-Cyan-hydrindon-(2).

1.3-Dibrom-hydrindon-(2) $C_9H_6OBr_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr}{CHBr}>CO$. *B.* Aus β-Hydrindon und 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (CREETH, THORPE, *Soc.* **93**, 1510). — Farblose Nadeln (aus Benzin). F: 111°. Färbt sich an der Luft rot. Unlöslich in kaltem Alkali; wird beim Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten zersetzt.

1.1.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(2) $C_9H_4OBr_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_2}{CBr_2}>CO$. *B.* Man erwärmt β-Hydrindon mit 4 Mol.-Gew. Brom in Chloroform auf dem Wasserbade (CREETH, THORPE, *Soc.* **93**, 1511.) — Farblose Prismen (aus Chloroform + Benzin). F: 173°. Schwer löslich in Methylalkohol und Benzin. — Beim Kochen mit wäßr. Alkali entsteht Phthalid-carbonsäure-(3).

5-Nitro-hydrindon-(2) $C_9H_7O_3N = O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>CO$. *B.* Durch Eintragen von β-Hydrindon in gut gekühlte rauchende Salpetersäure (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 33). — Braune goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 141—141,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Wasser. Löslich in Alkalien mit intensiv purpurroter Farbe, die allmählich in Schmutzigrot übergeht. — Wird von verd. Salpetersäure langsam zu 4-Nitrophthalsäure oxydiert, von CrO_3 in Eisessig zu 4 oder 5-Nitro-homophthalsäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***1³-Oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-butylen, Benzylidenaceton, Benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Aceton mit 1 Mol. Benzaldehyd (BAEYER, *A. Spl.* **5**, 82) mittels verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (CLAISEN, *B.* **14**, 2471; CLAI., PONDER, *A.* **223**, 138; vgl. auch SCHMIDT, *B.* **14**, 1460), weniger gut durch Acetanhydrid + $ZnCl_2$ bei 100° (CLAI., CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2462); die Kondensation gelingt ferner, wenn man die Komponenten mit wenig salzsaurem Piperidin erhitzt (KNOEVENAGEL, D. R. P. 161171; *C.* **1905 II**, 179). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen des aus Zimtaldehyd und Natrium entstehenden Produktes mit Methyljodid auf 120—130° oder beim Kochen von Zimtaldehyd mit Methylalkohol und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* **6**, 257). Beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem und zimtsaurem Calcium, neben vielen anderen Produkten (ENGLER, LEIST; CLAI., CLAP.). Wurde aus einem Reaktionsprodukt isoliert, das durch Versetzen von Zimtsäuremethylester mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther unter Kühlung erhalten worden war (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 29). Benzalaceton entsteht ferner durch Einw. von $CH_3\cdot MgI$ auf Zimtsäurenitril (KOHLER, *Am.* **35**, 403). — *Darst.* Man fügt unter Abkühlen 50 ccm 10%ige Natronlauge zum Gemisch von 100 g Benzaldehyd, 100 ccm Wasser und 150 g Aceton, schüttelt häufig durch und läßt 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich das Reaktionsprodukt als Öl abscheidet; man säuert mit Essigsäure an, destilliert das überschüssige Aceton ab und destilliert das Öl im Vakuum; Ausbeute: 70 g (VORLÄNDER, *A.* **294**, 275 Anm. 2).

Stark glänzende, dicke Tafeln. Der Geruch erinnert an Cumarin und Rhabarber (CLAI., Po.). F: 41—42° (CLAI., CLAP.; CLAI., Po.; KN.), 42° (Ko.). Kp: 260—262° (korr.) (CLAI., CLAP.); Kp_{25}: 151—153° (CLAI., Po.). D_{15}^{15}: 1,0377; D_{30}^{30}: 1,0347; D_{35}^{35}: 1,0320; D_{30}^{30}: 1,0295; D_{50}^{50}: 1,0213; D_{75}^{75}: 1,0135; D_{100}^{100}: 1,0102 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1229). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$, viel weniger in Petroläther (CLAI., CLAP.; CLAI., Po.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (CLAI., CLAP.; CLAI., Po.). Molekulare Verbrennungswärme des festen Benzalacetons: 1258,1 Cal. bei konstantem Druck, 1256,9 Cal. bei konstantem Volum (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 420). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1492; BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1813. Magnetische Drehung: PE., *Soc.* **69**, 1247.

Wird Benzalaceton auf dem Wasserbade mit verd. unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Alkalien gelinde erwärmt, so entsteht Zimtsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 21162; *Frdl.* **1**, 28). Mit Natriumamalgam und Alkohol in essigsauer gehaltener Lösung entsteht hauptsächlich Benzylaceton; mit Aluminiumamalgam und Äther aber wesentlich β.η-Dioxo-δ.ε-diphenyl-octan (Syst. No. 677a) (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 383). Benzalaceton vereinigt sich in Chloroform mit Chlor zum Dichlorid (S. 315) (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 1532),

mit Brom zum Dibromid (S. 315) (CLAI., CLAP.). Liefert mit WIJSscher Lösung ein Jodidchlorid [F: 59—60° (Zers.)], das sich am Licht schnell zersetzt (INGLE, *C.* **1904** II, 507). Jodzahl: INGLE. Benzalaceton gibt mit HCl ein farbiges unbeständiges Additionsprodukt (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 84). Gibt mit alkoh. Schwefelammonium Duplobenzalthioaceton $C_{20}H_{20}S_2$ (S. 366) (FROMM, HÖLLER, *B.* **40**, 2983). Beim Schütteln von Benzalaceton mit konz. wäßr. schwefliger Säure entsteht „Benzalacetonhydrosulfonsäure" (S. 366) (KNOEVENAGEL, SPEYER, *B.* **37**, 4043); beim Kochen mit wäßr. $KHSO_3$-Lösung entsteht das entsprechende Kaliumsalz (KN., MORISSE, *B.* **37**, 4044); flüssiges Benzalaceton vereinigt sich mit $NaHSO_3$ zu einem krystallinischen Produkt (CLAI., PONDER, *A.* **223**, 140). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Benzalaceton in Äther entsteht meistens die Verbindung $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 672), mitunter jedoch Benzalacetonpseudonitrosit (S .366) (WIELAND, *A.* **329**, 257). Benzalaceton gibt mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure α'-Isonitroso-α-benzal-aceton (Syst. No. 673) (CLAI., MANASSE, *B.* **22**, 529). Die vorsichtige Nitrierung mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 in schwefelsaurer Lösung führt zu o- und p-Nitro-benzalaceton (Höchster Farbw., D. R. P. 20255; *Frdl.* **1**, **141**; BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2859). Benzalaceton liefert mit Phosphorsäure ein Additionsprodukt $C_{10}H_{10}O + 3H_3PO_4$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284).

Benzalaceton verharzt bei der Einw. von Natriumäthylat, anscheinend unter Bildung eines Polymeren (BORSCHE, *B.* **42**, 4499). Läßt man Benzalaceton mit Äthylmercaptan, Eisessig und $ZnCl_2$ stehen, so bildet sich $\alpha.\gamma.\gamma$-Tris-äthylthio-α-phenyl-butan (Syst. No. 748) (POSNER, *B.* **34**, 1400; vgl. *B.* **35**, 801); die analoge Reaktion tritt mit Phenylmercaptan ein, wenn man erst mit HCl und dann mit $ZnCl_2$ behandelt (POS., *B.* **35**, 806); in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat entsteht mit Phenylmercaptan jedoch α-Phenylthio-γ-oxo-α-phenyl-butan (Syst. No. 748) (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 20). Benzalaceton liefert mit Benzaldehyd und alkoh.-wäßr. Natronlauge Dibenzalaceton (CLAISEN, *B.* **14**, 2471). Umsetzung *mit Diphenylketon:* STAUDINGER, *B.* **42**, 4257. Benzalaceton gibt mit Benzil in Gegenwart von alkoh. Kali $\gamma.\zeta$-Dioxo-$\alpha.\varepsilon.\zeta$-triphenyl-$\alpha.\delta$-hexadien (Syst. No. 686) (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1026). Kondensiert sich mit Benzoin bei Gegenwart von Kaliumcyanid (SMITH, *B.* **26**, 70), besser von Natriumäthylat (GARNER, *Am.* **31**, **143**) zu 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) (Syst. No. 758); analog verläuft die Reaktion mit Anisoin und mit Cuminoin (GARNER). Gibt mit Phenylessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade 1.2-Diphenyl-cyclohexandion-(3.5) (Syst. No. 681) (BORSCHE, *B.* **42**, 4498). Vereinigt sich mit Oxalester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat zu Cinnamoylbrenztraubensäureäthylester (Syst. No. 1319) SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1308). Liefert mit Natrium-malonester das Natriumsalz des 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Syst. No. 1319) (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2054; MICHAEL, *B.* **27**, 2126; KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2343). Mit Natrium-cyanessigester entsteht das diesem Ester entsprechende Nitril (VO., *B.* **27**, 2058; *A.* **294**, 283; vgl. indessen HAWORTH, *Soc.* **95**, 485. Die Einw. von Benzalaceton auf Natrium-acetessigester in Alkohol führt zum 4-Methyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-ester (Syst. No. 1297) (VO., *B.* **27**, 2058; vgl. RABE, *A.* **342**, 353 Anm.). Aus äquimolekularen Mengen von Benzalaceton und Natrium-acetessigester in Äther erhielt MICHAEL (*J. pr.* [2] **49**, 23) δ-Oxo-β-phenyl-α-acetyl-capronsäure-ester (Syst. No. 1318). Bei der Kondensation mit Acetessigester in Gegenwart von Diäthylamin entsteht unter Aceton-Abspaltung die bei 152° schmelzende Form des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters („Benzylidenbisacetessigesters") (Syst. No. 1456) (KNOE., SPEYER, *B.* **35**, 399; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 103). Benzalaceton liefert mit p-Toluolsulfinsäure die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 748) (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 178). Kondensiert sich mit Benzalanilin zu 4-Oxo-1.2.6-triphenyl-piperidin (Syst. No. 3187) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **31**, 985). Durch Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Benzalaceton in Äther und Zersetzung des Produktes mit Eiswasser und Salmiak läßt sich γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen (Bd. VI, S. 581) erhalten (KLAGES, *B.* **39**, 2592). Behandelt man das aus Methylmagnesiumjodid und Benzalaceton erhaltene Reaktionsgemisch mit Eiswasser und Schwefelsäure, so entsteht β-Methyl-δ-phenyl-$\alpha.\gamma$-butadien (Bd. V, S. 521) (KLAGES, *B.* **35**, 2651; vgl. auch GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 486; *C.* **1901** II, 625). Nach KLAGES (B. **39**, 2593) verlaufen diese Reaktionen mit $C_2H_5\cdot MgBr$ bezw. $C_2H_5\cdot MgI$ analog wie in der Methylreihe; nach KOHLER (*Am.* **38**, 513, 529) jedoch entsteht bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes aus Benzalaceton und Äthylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther durch Eis + Salzsäure mit etwa 60% Ausbeute das ε-Oxo-γ-phenyl-hexan (S. 334), neben dem γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-amylen (Bd. VI, S. 583). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid führt zu γ-Oxy-$\alpha.\gamma$-diphenyl-α-butylen (Bd. VI, S. 700) (KOHLER, *Am.* **31**, 659) und wenig γ-Oxo-$\alpha.\alpha$-diphenyl-butan (KO., *Am.* **38**, 530). Benzalaceton gibt mit Diazomethan in Äther 4-Phenyl-3-acetyl-pyrazolin (AZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 231; *G.* **36** II, 53).

Verbindung $C_{10}H_{11}OCl = C_{10}H_{10}O + HCl$. *B.* Aus Benzalaceton und HCl bei 18° (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 84). — $2C_{10}H_{11}OCl + PtCl_4 + 2H_2O = 2C_{10}H_{10}O + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2695).

Duplobenzalthioaceton $C_{20}H_{20}S_2$ (vielleicht $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)<_S^S>C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$)[1]). *B.* Man leitet in die Benzalacetonlösung in kaltem Alkohol erst trocknes NH_3, dann unter Eiskühlung H_2S ein (Fromm, Höller, *B.* **40**, 2983; vgl. H. v. Liebig, *J. pr.* [2] **76**, 277). — Krystallalkoholhaltige Krystalle (aus Alkohol). Verwittert an der Luft und verliert den Alkohol beim Trocknen vollständig. Schmilzt alkoholfrei bei 132,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Addiert Brom.

Verbindung $C_{20}H_{21}ClS_2 = C_{20}H_{20}S_2 + HCl$. *B.* Durch Einleiten von trocknem HCl in die absol.-äther. Lösung von Duplobenzalthioaceton $C_{20}H_{20}S_2$ (Fromm, Höller, *B.* **40**, 2987). — F: 208°. Nimmt sehr leicht H_2O auf unter Bildung der Verbindung $C_{20}H_{23}OClS_2$.

Verbindung $C_{20}H_{23}OClS_2 = C_{20}H_{20}S_2 + HCl + H_2O$[1]). *B.* Bei der Einw. von wäßr. 10%iger Salzsäure auf Duplobenzalthioaceton in warmer alkoh. Lösung (F., H., *B.* **40**, 2987). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren teilweise. F: 229° (Zers.). Unlöslich. Gibt mit Alkalien oder Alkalicarbonaten Duplobenzalthioaceton.

Verbindung $C_{20}H_{23}OBrS_2 = C_{20}H_{20}S_2 + HBr + H_2O$[1]). *B.* Bei der Einw. von wäßr. 10%iger Bromwasserstoffsäure auf Duplobenzalthioaceton in warmem Alkohol (F., H., *B.* **40**, 2988). — F: 230° (Zers.). Unlöslich.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_5S_3 = C_{20}H_{20}S_2 + H_2SO_4 + H_2O$[1]). *B.* Aus Duplobenzalthioaceton in Alkohol mittels verd. Schwefelsäure (F., H., *B.* **40**, 2988). — F: 177° (Zers.). Unlöslich.

Verbindung $C_{20}H_{20}O_3N_2S_2 = C_{20}H_{20}S_2 + N_2O_3$[1]). *B.* Aus Duplobenzalthioaceton und verd. Salpetersäure (F., H., *B.* **40**, 2988). — F: 197° (Zers.). Unlöslich in Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{20}H_{22}OS_2 = C_{20}H_{20}S_2 + H_2O$[1]). *B.* Aus allen Säureadditionsprodukten des Duplobenzalthioacetons mittels kochender verd. Alkali- oder Alkalicarbonatlösungen (F., H., *B.* **40**, 2991). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Löslich in Alkohol. Gibt mit verd. Säuren die Säureadditionsprodukte zurück. Gibt beim Kochen mit alkoh. Essigsäure H_2S und Benzalaceton.

Verbindung $C_{20}H_{23}NS_2$ vom Schmelzpunkt 148°[1]). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung der Verbindung $C_{20}H_{22}OS_2$ (F., H., *B.* **40**, 2993). — F: 148°.

Verbindung $C_{20}H_{23}NS_2$ vom Schmelzpunkt 142°[1]). *B.* Aus allen Säureadditionsprodukten des Duplobenzalthioacetons mittels siedenden wäßr. Ammoniaks (F., H., *B.* **40**, 2992). — Nadeln oder Spieße (aus Alkohol). F: 142°.

Verbindung $C_{20}H_{20}OS$[1]). *B.* Aus Duplobenzalthioaceton (s. o.) beim Kochen mit Eisessig oder, neben anderen Produkten, bei der Einw. von verd. Mineralsäuren (F., H., *B.* **40**, 2984). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Alkohol). F: 186,5°. Löslich in Äther.

Verbindung von Benzalaceton mit schwefliger Säure $C_{10}H_{12}O_4S$ („Benzalacetonhydrosulfonsäure"). *B.* Durch Schütteln von konz. wäßr. schwefliger Säure mit Benzalaceton (Knoevenagel, Speyer, *B.* **37**, 4043). Das Kaliumsalz entsteht durch Kochen von Benzalaceton mit $KHSO_3$ in wäßr. Lösung (K., Morisse, *B.* **37**, 4044). — $KC_{10}H_{11}O_4S$. Leicht löslich in Wasser; scheidet auf Zusatz von Natronlauge Benzalaceton ab (K., M.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4S)_2$. Krystalle (K., S.).

Benzalacetonpseudonitrosit $C_{20}H_{20}O_8N_4 = [CH_3\cdot CO\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)]_2N_2O_2$. *B.* Wurde mitunter erhalten, wenn Benzalaceton in äther. Lösung mit nitrosen Gasen behandelt wurde (Wieland, *A.* **329**, 257). — Farblose Nadeln. Sintert bei 100°; schmilzt bei 109—110° unter Zersetzung. Löslich in Chloroform. In heißem alkoh. Kali mit roter Farbe löslich. — Gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

Benzalaceton-oxim, Benzalacetoxim $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *Darst.* Durch 8-tägige Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf die äquimolekulare Menge Benzalaceton in Methylalkohol und Eintragen des Produktes in verd. Sodalösung (Harries, de Osa, *B.* **36**, 2998). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 110° (Jacoby, *B.* **19**, 1518), 115—116°; siedet fast unzersetzt bei 220° unter 100 mm Druck; zersetzt sich beim Destillieren an der Luft unter Abspaltung von NH_3 (Zelinsky, *B.* **20**, 923). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (J.). — Wird von Natrium und Alkohol zu γ-Amino-α-phenyl-butan, von Zinkstaub in Alkohol + Eisessig zu γ-Amino-α-phenyl-α-butylen reduziert (H., de Osa). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther die Base

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*A.* **394**, 291) weisen Fromm, Haas nach, daß das „Duplobenzalthioaceton" Stickstoff enthält und der Formel $[C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(SH)(CH_3)]_2NH$ entspricht. Die Verbindungen des „Duplobenzalthioacetons" mit Mineralsäuren entsprechen in reinem Zustande den Formeln $C_{20}H_{23}NS_2$ + HCl bezw. HBr bezw. H_2SO_4 bezw. HNO_3. Die Verbindungen von den Schmelzpunkten: 152°, 148° und 142° sind aus der Literatur zu streichen. Die Verbindung vom Schmelzpunkt 186,5° erhält die Formel $C_{20}H_{22}O_2S$. Ihre Konstitution entspricht der Formel $[C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(CH_3)]_2S$.

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH-CH_2-CH(CH_3) \\ | \\ C_6H_5\cdot CH-CH_2-CH(CH_3) \end{matrix} > NH$, γ-Amino-α-phenyl-butan und andere Produkte (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 346). Beim Erwärmen des Oxims mit Infusorienerde und P_2O_5 entsteht Isochinolin (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 818). Das Oxim gibt mit NO_2 in Äther Phenacylfuroxan $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2HO_2N_2$ (Syst. No. 4640) (H., MILLS, *A.* **330**, 255). Dasselbe Produkt entsteht beim Stehen mit kalter Salpetersäure (D: 1,15) (H., TIETZ, *A.* **330**, 241). Mit salpetriger Säure bildet sich das Oxim des Phenacylfuroxans $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_2HO_2N_2$ (Syst. No. 4640) (H., T., *A.* **330**, 237).

Acetylderivat $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalacetoxim und Acetylchlorid (ZELINSKY, *B.* **20**, 923). — Krystalle (aus Äther). F: 90—91°.

Benzalaceton-azin $C_{20}H_{20}N_2 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N-]_2$. *B.* Aus Benzalaceton mit schwefelsaurem Hydrazin und Soda (KNÖPFER, *M.* **30**, 38). — Gelbe Krystalle. F: 160°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol das Phenylhydrazon des Benzalacetons (Syst. No. 1959).

Benzalaceton-semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen. F: 185° (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4381), 187° (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3183). — Liefert beim kurzen Erhitzen mit Anilin Benzalaceton-[ω-phenylsemicarbazon]; bei längerem Erhitzen entsteht symm. Diphenylharnstoff neben anderen Produkten (B., M.).

2-Chlor-benzalaceton, o-Chlor-benzalaceton $C_{10}H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 25 g Aceton und 10 g o-Chlor-benzaldehyd durch verd. Natronlauge (VORLÄNDER, *A.* **294**, 291). — Zersetzliches Öl. Kp_{30}: 189°.

Oxim $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117° (V., *A.* **294**, 291).

4-Chlor-benzalaceton, p-Chlor-benzalaceton $C_{10}H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von p-Chlor-benzaldehyd mit Aceton, viel 30%igem Alkohol und wenig Natronlauge (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 279). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 50—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Oxim $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol) (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 280).

[α-Chlor-benzal]-acetoxim $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Benzalacetondichlorid (S. 315) und salzsaurem Hydroxylamin in alkal. Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 1532). — F: 133°.

[α-Brom-benzal]-aceton $C_{10}H_9OBr = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalacetondibromid (S. 315) mit methylalkoholischem Kali (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 464). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 150—151°; Kp_{20}: 169—170°.

2-Nitro-benzalaceton, o-Nitro-benzalaceton $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben der p-Verbindung beim Nitrieren von Benzalaceton in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 (Höchster Farbw., D. R. P. 20255; *Frdl.* **1**, 141; BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2859). Entsteht beim längeren Kochen von [2-Nitro-cinnamoyl]-aceton (Syst. No. 673) mit verd. Schwefelsäure (FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 36). Bei 2-stdg. Kochen von [2-Nitro-α-oxybenzyl]-aceton (Syst. No. 748) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (B., D., *B.* **15**, 2858). Neben anderen Produkten beim Kochen von α-[2-Nitro-cinnamoyl]-acetessigester (Syst. No. 1319) mit verd. Schwefelsäure (E. F., K.). — *Darst.* Man löst Benzalaceton in 5 Tln. konz. Schwefelsäure, vermischt nach und nach unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure, gießt die Lösung in Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Aus der Lösung krystallisiert zunächst das p-Nitro-Derivat; gelöst bleibt das o-Derivat (D., *B.* **16**, 1954; vgl. B., D.). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 58—59° (B., D.), 60° (F., K.). Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ (B., D.). — Wird von $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung zu 2-Methyl-chinolin (Syst. No. 3079) reduziert (Höchster Farbw., D. R. P. 22138; *Frdl.* **1**, 191; D.). Gibt bei gelindem Erwärmen mit verd. unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Alkalien auf dem Wasserbade o-Nitro-zimtsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 21162; *Frdl.* **1**, 29).

3-Nitro-benzalaceton, m-Nitro-benzalaceton $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Zu einem durch Kältemischung gekühlten Gemisch von m-Nitro-benzaldehyd und Aceton tröpfelt man langsam 1%ige Natronlauge; das Reaktionsprodukt wird durch Kochen mit Acetanhydrid in m-Nitro-benzalaceton übergeführt (VORLÄNDER, *A.* **294**, 293). Beim Kochen von ms-[3-Nitro-benzal]-acetylaceton (Syst. No. 673) mit salzsaurem Benz-

amidin in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat, neben anderen Produkten (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1375). — Prismen (aus Essigsäure). F: 94—95° (V.).

4-Nitro-benzalaceton, p-Nitro-benzalaceton $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben der o-Verbindung beim Nitrieren von Benzalaceton in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 unter Kühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 20255; *Frdl.* **1**, 141; BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2859). Durch Kochen von [4-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton (Syst. No. 748) mit Acetanhydrid, Säuren oder Wasser (BAEYER, BECKER, *B.* **16**, 1969). — F: 110° (B., B.).
Verbindung $(C_{10}H_9O_3N)_x$ s. bei [4-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton, Syst. No. 748.

α'-Nitro-α-benzal-aceton $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Schütteln von Nitroaceton (Bd. I, S. 661) mit Benzaldehyd und verd. Natronlauge (HARRIES, *A.* **319**, 254). — Gelbliche Tafeln (aus absol. Alkohol). Sintert bei 83°, schmilzt bei 87—88°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem verd. Alkali mit gelber Farbe. — Gibt mit Anilin und Eisessig kein Anil und wird auch nicht dadurch gespalten.

4-Chlor-2-nitro-benzalaceton $C_{10}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1867). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102°.

5-Chlor-2-nitro-benzalaceton $C_{10}H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des [5-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-acetons mit Acetanhydrid (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 147). — Säulen (aus absol. Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol.

4-Brom-2-nitro-benzalaceton $C_{10}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt [4-Brom-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1869). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°.

5-Brom-2-nitro-benzalaceton $C_{10}H_8O_3NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [5-Brom-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit Acetanhydrid (BAEYER, WIRTH, *A.* **284**, 254). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 165,5—166°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

α'-Isonitroso-α'-nitro-α-benzal-aceton $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NO_2$ s. Syst. No. 1296.

2.4-Dinitro-benzalaceton $C_{10}H_8O_5N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2.4-Dinitro-phenylmilchsäuremethylketon mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 1005). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dimeres Benzalthioaceton, Duplobenzalthioaceton $C_{20}H_{20}S_2$, vielleicht $= C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, s. S. 366.

2. ***1¹-Oxo-1-crotyl-benzol, Crotonylbenzol, Propenyl-phenyl-keton, α-Oxo-α-phenyl-β-butylen, ω-Äthyliden-acetophenon*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dibrom-butyrophenon (S. 314) durch Einw. von KI in siedendem Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 393). Zu einer gekühlten Lösung von Crotonsäurechlorid (Bd. II, S. 411) und Benzol in CS_2 gibt man $AlCl_3$ und läßt das Sonnenlicht einwirken; als Nebenprodukt entsteht β-Phenyl-butyrophenon (K., *Am.* **42**, 395). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 135°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. — Geht bei Einw. von Phenylhydrazin in Methyl-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3476) über. Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther β-Phenyl-butyrophenon und mit Methylmagnesiumjodid Isovalerophenon (S. 329).

[γ.γ.γ-Trichlor-α-propenyl]-phenyl-keton, ω-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-acetophenon $C_{10}H_7OCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CCl_3$. *B.* Man läßt Chloralacetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ mit 9 Tln. konz. Schwefelsäure 12 Stdn. stehen und gießt dann in Eiswasser (KOENIGS, *B.* **25**, 797). Beim Erwärmen von Chloralacetophenon mit P_2O_5 (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 911). — Tafeln (aus CS_2); Prismen (aus Ligroin). F: 100° (W., S.). Sublimiert in Nadeln (KOE.). Flüchtig mit Wasserdampf (KOE.; W., S.). — Geht beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 140° in Chloralacetophenon über (W., S.). Gibt bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther hauptsächlich γ.γ.γ-Trichlor-β-phenyl-butyrophenon (KOHLER, *Am.* **38**, 548).

Oxim $C_{10}H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CCl_3$. Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt unter partieller Zersetzung bei 300° (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 912). Unlöslich in den üblichen Solvenzien (W., S.).

Propenyl-[4-brom-phenyl]-keton, 4-Brom-ω-äthyliden-acetophenon $C_{10}H_9OBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Zu einer gekühlten Lösung von Crotonsäurechlorid und Brombenzol in CS_2 gibt man $AlCl_3$ und läßt das Sonnenlicht einwirken (KOHLER, *Am.* **42**,

396). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 47°. — Geht bei Einw. von Phenylhydrazin in Methyl-phenyl-[4-brom-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3476) über.

3. ***1³-Oxo-1-[1²-metho-propen-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-β-benzal-propan, α-Methyl-β-phenyl-acrolein, α-Benzal-propionaldehyd, α-Methyl-zimtaldehyd*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen des Aldols $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ (Syst. No. 748) mit konz. Natriumacetatlösung auf 120—130° (HACKHOFER, *M.* **22**, 103). — *Darst.* Man läßt 100 g Benzaldehyd, gelöst in 1 Liter Alkohol und 5 Liter Wasser, mit 58 g Propionaldehyd und 70 g 10%iger Natronlauge 24 Stdn. stehen, säuert mit Essigsäure an, hebt die wäßr. Lösung vom gebildeten Öl ab, schüttelt sie mit Äther aus, vereinigt das Öl mit dem äther. Auszug und fraktioniert dann im Vakuum; den rohen Aldehyd behandelt man mit $NaHSO_3$ und zersetzt das Produkt mit Sodalösung (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 526). — Hellgelbes Öl. Kp_{100}: 150° (v. M., K.); Kp_{16}: 131—132° (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1937). Riecht wie Zimtaldehyd.

3-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 100 g m-Nitro-benzaldehyd, gelöst in 2 Liter Alkohol und 4 Liter Wasser, 40 g Propionaldehyd und 70 g 10%iger Natronlauge (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 530). — Prismen (aus Alkohol). F: 83°; leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, schwer in heißem Wasser (v. M., K., *B.* **19**, 531). — Wird von $FeSO_4$ und Ammoniak zu 3-Amino-α-methyl-zimtaldehyd (Syst. No. 1873) reduziert, während mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-2-methyl-inden (CH = 1) (Syst. No. 1710) entsteht (v. M., K., *B.* **19**, 1248, 1250).

4-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol mit Propionaldehyd und Natronlauge (BIEHRINGER, *J.* **1900**, 1235). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser.

4. ***1²¹-Oxo-1-[1²-metho-propen-(1²)-yl]-benzol, γ-Oxo-β-benzyl-α-propylen, α-Benzyl-acrolein*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von β-Benzyl-glycerin-α.α′-diäthyläther (Bd. VI, S. 1127) mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 571; *Bl.* [4] **1**, 416). — Flüssig. Kp_{13}: 118—120°.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (S., *A. ch.* [8] **9**, 571; *Bl.* [4] **1**, 416).

5. ***4³-Oxo-1-methyl-4-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-p-tolyl-α-propylen, β-p-Tolyl-acrolein, 4-Methyl-zimtaldehyd*** $C_{10}H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Durch Zufügen von 20 g Acetaldehyd und 14 g 10%iger Natronlauge zu einer mit 800 g Wasser versetzten Lösung von 20 g p-Toluylaldehyd in 160 g Alkohol, 8-tägiges Stehenlassen des Gemisches, 24-stdg. Erwärmen auf 25—30°, Ansäuern mit Essigsäure, Sättigen mit Kochsalz und Ausäthern; Ausbeute 25—30% der Theorie (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 850). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 41,5°. Kp_{25}: 154—159°. Riecht intensiv zimtartig. Leicht veränderlich.

Oxim $C_{10}H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. Blättchen (aus Alkohol). F: 135° bis 136° (SCH., W., *B.* **36**, 851).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (SCH., W., *B.* **36**, 851).

6. ***Benzoylcyclopropan, Cyclopropyl-phenyl-keton*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) auf 200° (PERKIN, *Soc.* **47**, 840). — Bleibt bei —10° flüssig; Kp_{720}: 239—239,5° (P.). — Wird von Natrium und wäßr. Äther zu Propylphenylcarbinol (Bd. VI, S. 522) reduziert (MARSHALL, P., *Soc.* **59**, 886). Brom wirkt erst bei höherer Temperatur ein und entwickelt dann HBr (P.). Benzoylcyclopropan verbindet sich mit HBr zu [γ-Brom-propyl]-phenyl-keton (P.). Liefert mit wäßr.-alkoh. Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur ein Oxim; beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure in Alkohol auf 130—140° entsteht eine schwarzrote, amorphe, basische Verbindung $C_{30}H_{28}O_2N_2$ (?) und eine amorphe basische Verbindung $(C_{11}H_9ON)_x$ vom Aussehen des roten Phosphors (P.; M., P.).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_5$. Gestreifte Blättchen (aus Petroläther) (PERKIN, *Soc.* **47**, 845). F: 90—92° (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 889). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwer in kaltem Petroläther (P.).

7. ***1-Oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), α-Keto-tetrahydronaphthalin***
$C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CO-CH_2}_{CH_2-CH_2}$. *B.* Man löst 5 Tle. γ-Phenyl-buttersäure-chlorid (Syst. No. 943) in 25 Tln. Ligroin (Kp: 100—110°), fügt 4 Tle. $AlCl_3$ hinzu und erwärmt schnell auf dem zum Sieden erhitzten Wasserbade am Rückflußkühler; nach Ablauf der Reaktion gibt man zum gekühlten Inhalt vorsichtig Wasser und destilliert das Gemisch im Dampfstrom; das Rohprodukt führt man in das Semicarbazon über, das man aus Alkohol umkrystallisiert und mit wenig mehr als 1 Mol.-Gew. heißer Salzsäure zersetzt (KIPPING, HILL, *Soc.* **75**, 148). — Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Besitzt einen an Campher erinnernden Geruch, beim Erwärmen riecht es nach Pfefferminze. — Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung.

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Keto-tetrahydronaphthalin und Hydroxylamin in Methylalkohol bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge (K., H., *Soc.* **75**, 151). — Durchsichtige Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 102,5—103,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser. — Mit Natriumamalgam in Essigsäure entsteht 1-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}ON_3 = C_{10}H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol) von gelber chinonähnlicher Farbe. F: 217°; zersetzt sich beim Erhitzen auf 220°; schwer löslich in Chloroform und Äthylacetat, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser (K., H., *Soc.* **75**, 149, 150).

2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_5OCl_5 = C_6H_4\langle{}^{CO-CCl_2}_{CCl_2\cdot CHCl}$. *B.* Man sättigt eine abgekühlte Lösung von α-Naphthol in 10 Tln. Eisessig mit Chlor, läßt einige Zeit stehen, sättigt nötigenfalls nochmals mit Chlor und fällt schließlich mit Wasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1044). — Klare Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 228; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 378). F: 156—157°. Kaum löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in heißem Benzol. — Verliert oberhalb 200° HCl. Wird von $SnCl_2$ zum 2.2.4- oder 2.4.4-Trichlor-1-oxo-naphthalindihydrid (S. 387) und von Na_2SO_3 zu 2.3.4-Trichlor-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 613) reduziert. Kaliumjodid bewirkt in alkoh. Lösung Reduktion zunächst zum 2.2.3.4- oder 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalindihydrid (F: 115,5°) (S. 387) und dann zu 2.3.4-Trichlor-naphthol-(1). Erhitzen mit verd. Alkohol oder verd. Essigsäure auf 120—130° führt zu 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 674). Beim Erwärmen mit verd. Alkohol und überschüssiger Natronlauge entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung mit verd. Alkali entstehen 2.2.3.4- und 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalindihydrid. Mit konz. wäßr. Kalilauge und wenig Alkohol entsteht 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1087). Mit überschüssigem Anilin entsteht 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874).

2.2.3.3.4.4-Hexachlor-1-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_4OCl_6 = C_6H_4\langle{}^{CO-CCl_2}_{CCl_2\cdot CCl_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.3.4- und ebenso von 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalindihydrid (S. 387) mit 1 Tl. Braunstein und 5 Tln. konz. Salzsäure auf 140—150° (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1046). — Tafeln (aus CS_2); Nadeln (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 229; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 379). F: 130°. Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und in heißem Alkohol. — Verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Chlor. Wird durch Reduktionsmittel in 2.3.4-Trichlor-naphthol-(1) umgewandelt. Alkoh. Kalilauge erzeugt o-Trichloracryl-benzoesäure (Syst. No. 1296). Anilin wirkt nicht ein.

8. ***2-Oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), β-Keto-tetrahydronaphthalin***
$C_{10}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CH_2}$. *B.* Man erhitzt 15 g 3-Chlor-2-oxy-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VI, S. 580) mit 35 g Chinolin etwa 10 Minuten auf 225° und destilliert dann mit Wasserdampf (BAMBERGER, VOSS, *B.* **27**, 1547; B., LODTER, *A.* **288**, 114). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der o-Phenylenessigsäurepropionsäure (Syst. No. 981) (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 275). — Erstarrt im Kältegemisch zu glänzenden Krystallen, die bei 18° schmelzen; Kp_{16}: 138°; siedet unter Atmosphärendruck bei etwa 230—240°, dabei teilweise in Wasser und Naphthalin zerfallend (B., Lo.); Kp_{40}: 140—145° (EI., LU.). — $C_{10}H_{10}O + NaHSO_3$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (B., Lo.).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}:N\cdot OH$. *B.* Aus β-Keto-tetrahydronaphthalin, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (BAMBERGER, VOSS, *B.* **27**, 1548; B., LODTER, *A.* **288**, 115). Bei der Oxydation von 2-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 1709) mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von $NaHCO_3$ (B., SELIGMANN, *B.* **36**, 709). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87,5—88° (B., V.; B., L.). Leicht löslich in $CHCl_3$, heißem Benzol, heißem Alkohol (B., L.).

1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_6OCl_4 = C_6H_4 \langle {CCl_2-CO \atop CHCl\cdot CHCl}$. *B.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Tl. β-Naphthol in 5 Tl. Eisessig unter Kühlung; beim Zusatz von Wasser fällt das Hydrat aus (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3379, 3550). — Krystallisiert aus Wasser mit $1H_2O$ in glänzenden Blättchen, die bei 90—91° schmelzen, aus heißem Ligroin in wasserfreien Nadeln oder Blättchen, die bei 101° bis 103° schmelzen (Z., K., *B.* **21**, 3551). — Beim Erwärmen mit Alkohol oder Essigsäure wird unter Bildung von 1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalindihydrid (S. 386) HCl abgespalten (Z., K., *B.* **21**, 3379, 3551). Bei der Reduktion durch $SnCl_2$ oder SO_2 entstehen in der Kälte 1.3- und 1.4-Dichlor-naphthol-(2), in der Wärme entsteht fast ausschließlich 1.3-Dichlor-naphthol-(2) (Z., K., *B.* **21**, 3387, 3552). Sodalösung erzeugt glatt 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 674) (Z., K., *B.* **21**, 3380, 3552). Mit mäßig konz. Natronlauge entsteht hauptsächlich 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) (Z., K., *B.* **21**, 3552). Anilin erzeugt 1.3-Dichlor-2-oxy-4-anilino-naphthalin (Syst. No. 1858) und 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604) (Z., K., *B.* **21**, 3552).

1.1.3.3.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_5OCl_5 = C_6H_4 \langle {CCl_2-CO \atop CHCl-CCl_2}$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalindihydrid (S. 386) in 10 Tln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3379, 3554). — Tafeln (aus Äther); Säulen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **22**, 1034; *Z. Kr.* **17**, 235; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 381). F: 116—117°; löslich in Benzin, Benzol, Äther, Eisessig (Z., K., *B.* **21**, 3554). — Wird von $SnCl_2$ oder Natriumsulfit zu 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) reduziert (Z., K., *B.* **21**, 3379, 3554). Wird durch wäßr. Kalilauge in o-Dichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1296) übergeführt, während mit alkoh. Kali o-Dichlorvinyl-phenyldichloressigsäure (Syst. No. 949) entsteht (Z., K., *B.* **21**, 3381, 3555). Beim Kochen mit Anilin entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604) (Z., K., *B.* **21**, 3554).

1.1.3.4.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_5OCl_5 = C_6H_4 \langle {CCl_2-CO \atop CCl_2-CHCl}$. *B.* Man leitet in eine Lösung von 1.1.4-Trichlor-2-oxo-naphthalindihydrid (S. 386) in 15—20 Tln. CS_2 unter Abschluß von Feuchtigkeit längere Zeit einen langsamen Chlorstrom und läßt 12 Stdn. stehen (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1025, 1029). — Prismen (aus CS_2). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **22**, 1030; *Z. Kr.* **17**, 234; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 380). F: 123°; schwer löslich in Benzin, leichter in Benzol (Z., K.). — Wird durch $SnCl_2$ zu 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) reduziert (Z., K.). Äther, Alkohol oder Eisessig spaltet HCl ab unter Bildung von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalindihydrid (Z., K.). Mit Alkalien entsteht 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Z., K.). Anilin erzeugt 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Z., K.).

1.1.3.3.4.4-Hexachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid $C_{10}H_4OCl_6 = C_6H_4 \langle {CCl_2-CO \atop CCl_2-CCl_2}$. *B.* Man erhitzt 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalindihydrid (S. 386) mit 1 Tl. Braunstein und 5 Tln. Salzsäure (D: 1,19) 6—8 Stdn. auf 140—150° (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3380, 3557). — Tafeln und Prismen (aus CS_2). Rhombisch bipyramidal (JENSSEN, *B.* **22**, 1034; *Z. Kr.* **17**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 381). F: 129°; ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, heißer Essigsäure (Z., K., *B.* **21**, 3558). — Die Reduktion führt zu 1.3.4-Trichlor-naphthol-(2) (Z., K., *B.* **21**, 3558). Mit alkoh. Kali entsteht o-Trichlorvinyl-phenyldichloressigsäure (Z., K., *B.* **21**, 3382, 3558). Anilin wirkt nicht ein (Z., K., *B.* **21**, 3558).

9. ***2-Oxo-1-methyl-hydrinden, 1-Methyl-indanon-(2), 1-Methyl-hydrindon-(2)*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CH(CH_3)} \rangle CO$. *B.* Man reduziert 2-Nitro-1-methyl-inden (Bd. V, S. 520) mit Zinkstaub und Eisessig und behandelt das entstandene (nicht isolierte) Methylhydrindonoxim mit heißer Schwefelsäure (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 6). — Farblose Tafeln (aus Methylalkohol). F: 62—63°. — Beständig gegen Permanganat. Das Semicarbazon schmilzt bei 195°.

1.3.3-Trichlor-5-brom-1-methyl-hydrindon-(2) $C_{10}H_6OCl_3Br = C_6H_3Br \langle {CCl_2 \atop CCl(CH_3)} \rangle CO$. *B.* Aus 1.4.4-Trichlor-2.3-dioxo-6-brom-1-methyl-naphthalintetrahydrid (Syst. No. 673) mit 8%iger Chlorkalklösung, neben der 6-Brom-3-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) $O\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3385). — Tafeln (aus Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Petroläther. — Gibt in 4 Tln. Methylalkohol mit 2 Tln. 10%iger Natriummethylatlösung 3.3-Dichlor-5-brom-1-methoxy-1-methyl-hydrindon-(2).

10. ***1-Oxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-indanon-(1), 2-Methyl-hydrindon-(1), β-Methyl-hydrindon*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH \cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-β-Methyl-hydrindon*** $C_{10}H_{10}O$. *B.* Aus dem Chlorid der d-α-Methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 943) und $AlCl_3$ (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 246; *C.* **1902** I, 661). — Das Rohprodukt zeigte $[\alpha]_D$: $+25^0$ und war wahrscheinlich ein Gemisch von d- und l-Verbindung.

b) ***Inakt. Form, dl-β-Methyl-hydrindon*** $C_{10}H_{10}O$. *B.* Man trägt 10 g inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 943) in 120 g auf 150^0 erhitzte konz. Schwefelsäure ein; sobald alle Säure gelöst ist, kühlt man rasch ab, gießt die Lösung in Wasser und destilliert die ganz schwach alkalisch gemachte Lösung im Dampfstrom (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1888). Aus inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure-chlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (KIPPING, CLARKE, *Soc.* **83**, 915). — Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 244—246° (korr.) unter 719 mm, bei 167—170° unter 117 mm Druck; schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen Solvenzien; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert blauviolett (v. M., R.). — Wird von verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (v. M., R.). Gibt bei der Oxydation mittels feuchten Sauerstoffes Methylbenzylketon-o-carbonsäure, Phthalsäure, Essigsäure und andere Produkte (SALWAY, K., *Soc.* **95**, 167). Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure und Phthalsäure oxydiert (S., K.).

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}{:}N \cdot OH$. *B.* Aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali in wäßr. Methylalkohol (KIPPING, CLARKE, *Soc.* **83**, 916). — Gut ausgebildete Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol oder Petroläther), die ein Gemisch isomerer Verbindungen darstellen. F: ca. 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Petroläther, fast unlöslich in Wasser und Alkalien. — Wird durch Natriumamalgam zu 1-Amino-2-methyl-hydrinden reduziert.

4 oder 6-Chlor-2-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_9OCl = C_6H_3Cl<{CH_2 \atop CO}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 g 3-Chlor-α-methyl-hydrozimtsäure und 15 g konz. Schwefelsäure bei 150—170° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1896). — Öl. Kp: 265—268°. Sehr wenig löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Riecht nach Menthol.

2-Brom-2-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_9OBr = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CBr \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-hydrindon und Bromwasser bei 100° oder aus β-Methyl-hydrindon in Chloroform und Brom (SALWAY, KIPPING, *Soc.* **95**, 170). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich, außer in Petroläther. — $KMnO_4$ in alkal. Lösung oxydiert zu Phthalsäure.

11. ***1-Oxo-4-methyl-hydrinden, 4-Methyl-indanon-(1), 4-Methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 10 g 2-Methyl-hydrozimtsäure in 15 g 180—190° heiße konz. Schwefelsäure ein, gießt sofort auf Eis und destilliert im Dampfstrom (YOUNG, *B.* **25**, 2104). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht 3-Methylphthalsäure.

[Formel: CH_3 am Benzolring; $C_6H_3<{CH_2 \atop CO}>CH_2$]

12. ***3-Oxo-5-methyl-hydrinden, 5-Methyl-indanon-(3), 6-Methyl-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_3<{CO \atop CH_2}>CH_2$. *B.* Beim Lösen von 4-Methyl-hydrozimtsäure in konz. Schwefelsäure bei 165° (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1898). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

13. ***5¹-Oxo-5-methyl-hydrinden, Hydrinden-aldehyd-(5)*** $C_{10}H_{10}O = OHC \cdot C_6H_3<{CH_2 \atop CH_2}>CH_2$. *B.* Bei der Einw. von CO + HCl auf die benzolische Lösung von Hydrinden bei Gegenwart von $AlCl_3$ und CuCl (GATTERMANN, *A.* **347**, 385). — Öl. Kp: 255—257°. Schwerer als Wasser. Riecht wie Benzaldehyd. — Geht an der Luft in Hydrinden-carbonsäure-(5) über.

Oxim $C_{10}H_{11}ON = C_{10}H_{10}{:}N \cdot OH$. Blätter (aus Alkohol). F: 65° (G., *A.* **347**, 385).

Azin $C_{20}H_{20}N_2 = C_{10}H_{10}{:}N \cdot N{:}C_{10}H_{10}$. Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 162° (G.).

Palmitoylhydrazon $C_{26}H_{42}ON_2 = C_{10}H_{10}{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Nadeln. F: 86°; in heißem Alkohol und Äther leicht löslich (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 428).

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$.

1. ***1[3]-Oxo-1-[penten-(1[1])-yl]-benzol, Äthyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-amylen, α-Methyl-α′-benzal-aceton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 8-tägiges Schütteln von Methyläthylketon mit Benzaldehyd und verd. Natronlauge, neben einer krystallinischen, unter 12 mm Druck bei 215—225° siedenden Verbindung (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 968, 971). Durch Auflösen von Äthyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873) in kalter konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung durch Wasser (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 161). — Blättchen (aus Ligroin); Schuppen (aus Petroläther). F: 38—39° (H., MÜ.; MAY.). Kp_{12}: 142°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (H., MÜ.). — Liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd und wäßr.-alkoh. Natronlauge zwei Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$, wahrscheinlich stereoisomere 3-Methyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyrone (Syst. No. 2467) (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1489; vgl. auch H., MÜ.). Bei der Einw. von $C_2H_5\cdot MgBr$ gehen 71% der Verbindung in ε-Oxo-γ-phenyl-heptan (S. 338) über, mit $C_6H_5\cdot MgBr$ entsteht in 40%iger Ausbeute γ-Oxo-α.α-diphenyl-pentan (S. 460) (KOHLER, *Am.* **38**, 514, 532).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 85—86° (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 968). — Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung

$$C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot \underset{N\cdot O\cdot N}{C \text{——} C}\!\!\left<\begin{matrix}CH_3\\ \\ \end{matrix}\right>\!O$$

(Syst. No. 4640) (H., TIETZ, *A.* **330**, 245).

2. ***1[5]-Oxo-1-[penten-(1[3])-yl]-benzol, α-Oxo-ε-phenyl-β-amylen, β-[β-Phenäthyl]-acrolein*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Aus Hydrozimtaldehyd (S. 304) und Acetaldehyd mittels verd. Natronlauge (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1993). — Öl. Kp_{13}: 138—139° (korr.). — Oxydiert sich langsam an der Luft zur entsprechenden Carbonsäure.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. Gezackte Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 109° (korr.) (E. F., H., *B.* **31**, 1994).

3. ***1[1]-Oxo-1-[penten-(1[4])-yl]-benzol, Allylomethyl-phenyl-keton, ε-Oxo-ε-phenyl-α-amylen, ω-Allyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von ω-Allyl-acetophenon-ω-carbonsäure (Syst. No. 1296) mit verd. alkoh. Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2132; PERKIN, *Soc.* **45**, 187). — Dickes Öl. Kp_{710}: 235° bis 238° (PE.). — Nimmt direkt 2 At.-Gew. Brom auf (B., PE.; PE.). Geht durch Behandlung mit Äthylmercaptan und folgende Oxydation in die Verbindung $C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ über (POSNER, *B.* **37**, 508).

4. ***1[3]-Oxo-1-[1[2]-metho-buten-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxo-β-benzal-butan, α-Methyl-α-benzal-aceton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine stark gekühlte Mischung von 100 g Methyläthylketon und 140 g Benzaldehyd (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 970). — Nadeln von campherartigem Geruch (aus Petroläther). F: 38°; Kp_{12}: 127—130° (H., M.). — Wird von NaOCl glatt zu α-Methyl-zimtsäure oxydiert (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3552).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen. F: 103—104° (H., M., *B.* **35**, 970). — Liefert mit salpetriger Säure eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (?) [F: 154° bis 155°; löslich in Alkalien, sonst schwer löslich] (H., TIETZ, *A.* **330**, 245).

5. ***1[21]-Oxo-1-[1[2]-metho-buten-(1[1])-yl]-benzol, α-Oxo-β-benzal-butan, α-Äthyl-β-phenyl-acrolein, α-Benzal-butyraldehyd, α-Äthyl-zimtaldehyd*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CHO$.

3-Nitro-α-äthyl-zimtaldehyd $C_{11}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Butyraldehyd durch verd. Natronlauge (v. MILLER, ROHDE, *B.* **22**, 1838). — Schmale Blättchen (aus Alkohol). F: 46°. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Mäßig löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, $CHCl_3$, Aceton, Benzol. — Liefert mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-2-äthyl-inden.

6. ***1[1]-Oxo-1-[1[3]-metho-buten-(1[2])-yl]-benzol, δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-β-butylen, ω-Isopropyliden-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-isobutyl]-phenyl-keton (S. 329) bei Einw. von KI in siedendem Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 398). — Flüssig. Kp_{22}: 148°. — Reduziert sofort $KMnO_4$ in Aceton. Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol und etwas Essigsäure das Phenylhydrazon (Syst. No. 1959).

7. ***2[3]-Oxo-1-methyl-2-[buten-(2[1])-yl]-benzol, Methyl-[2-methyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-o-tolyl-α-butylen, 2-Methyl-benzalaceton*** $C_{11}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Aceton mit 1 Mol.-Gew. o-Toluylaldehyd

mittels verd. Natronlauge (MEERWEIN, *A*. **358**, 89). — Farbloses Öl. Kp_{10}: 136—138°. Erstarrt bei 0° und schmilzt bei Zimmertemperatur wieder.

8. ***4³-Oxo-1-methyl-4-[buten-(4¹)-yl]-benzol, Methyl-[4-methyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-p-tolyl-α-butylen, 4-Methyl-benzalaceton*** $C_{11}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus p-Toluylaldehyd und Aceton mittels verd. Natronlauge (HANZLÍK, BIANCHI, *B*. **32**, 2282; GATTERMANN, *A*. **347**, 361). — Tafeln (aus Ligroin). F: 34—35° (H., B.), 34° (G.). Kp_{15}: 142—145° (G.); Kp_{16}: 155—156°; $Kp_{739,4}$: 277—278°; leicht löslich in Alkohol und Äther (H., B.). — Liefert beim Nitrieren 3-Nitro-4-methyl-benzalaceton (G.). Kondensiert sich mit p-Toluylaldehyd zu Bis-[4-methyl-benzal]-aceton (G.).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Blätter (aus Alkohol). F: 126° (GATTERMANN, *A*. **347**, 361).

Azin $C_{22}H_{24}N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 190° (G., *A*. **347**, 362).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 202°; färbt sich am Licht gelb (G., *A*. **347**, 362).

3-Nitro-4-methyl-benzalaceton $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zu einer Suspension von 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd in wäßr. Aceton (HANZLÍK, BIANCHI, *B*. **32**, 2284). Durch Nitrieren des 4-Methyl-benzalacetons (GATTERMANN, *A*. **347**, 363). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89° (G.); F: 91°; leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$ (H., B.). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot und liefert eine orangefarbene, grünlich fluorescierende Lösung (H., B.).

9. ***1-Phenyl-cyclopentanon-(3)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B*. Aus 1-Phenyl-cyclopentanol-(3) (Bd. VI, S. 582) beim Behandeln mit CrO_3 in Eisessig (BORSCHE, MENZ, *B*. **41**, 204). — Schwach, aber eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 154—155°. — Bei der Einw. einer Lösung von Natrium in Alkohol entsteht 1-Phenyl-3-[3-phenyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4) (Syst. No. 656). Gibt mit Benzaldehyd in Alkohol + wenig Natron 1-Phenyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 181° (Zers.) (B., M., *B*. **41**, 204).

10. ***Benzoylcyclobutan, Cyclobutyl-phenyl-keton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B*. Man tröpfelt ein Gemisch von 30 g Cyclobutancarbonsäurechlorid (Syst. No. 893) und 60 g Benzol in ein Gemisch aus 100 g Benzol und 40 g $AlCl_3$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soc*. **61**, 59). — Dickflüssig. Kp_{740}: 258—259°; D_4^4: 1,06; D_{15}^{15}: 1,0515; D_{25}^{25}: 1,0457 (PER., S.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenylhydrazin: PETRENKO-KRITSCHENKO, DOLGOPOLOW, Ж. **36**, 1509; PETR.-KR., *A*. **341**, 155.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_2$. *B*. Entsteht neben Cyclobutyl-phenyl-carbinol bei der Einw. von Natrium und feuchtem Äther auf Cyclobutyl-phenyl-keton (PERKIN, SINCLAIR, *Soc*. **61**, 65). — Dickflüssig. Kp_{60}: 320°. — Geht bei wiederholtem Destillieren im Vakuum in Cyclobutylphenylcarbinol über.

Cyclobutyl-phenyl-ketoxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_7$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 91—93°; fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol (P., S., *Soc*. **61**, 61).

11. ***1-Methyl-2-benzoyl-cyclopropan, [2-Methyl-cyclopropyl]-phenyl-keton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_3\\ |\\ CH_2\end{smallmatrix}$. *B*. Beim Erhitzen von 2-Methyl-1-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) auf 140° (PERKIN, STENHOUSE, *Soc*. **61**, 86). — Flüssig. Kp: 240—245°.

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_7$. Öl (P., ST., *Soc*. **61**, 86).

12. ***1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CO-CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$. *B*. Aus δ-Phenyl-valeriansäure-chlorid und $AlCl_3$ in Petroläther in der Wärme (KIPPING, HUNTER, *Soc*. **79**, 605). — Farbloses Öl, das bei 0° nicht fest wird; Kp_{760}: ca. 270° (leichte Zers.); langsam mit Wasserdampf flüchtig; unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen Solvenzien (K.,

H., *Soc.* **79**, 606). — Beim Kochen mit 2—3%iger Salpetersäure entsteht γ-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure (F: 138°) (Syst. No. 981) (K., H., *Soc.* **83**, 250). Beim Kochen mit 5%iger Salpetersäure entstehen o-Phthalsäure, ein in kalter Sodalösung lösliches Öl und Prismen vom Schmelzpunkt 159—160° (unlöslich in Wasser und Soda, beständig gegen HNO_3) (K., H., *Soc.* **79**, 607). Wird leicht von Brom unter Bildung krystallisierter Produkte angegriffen (K., H., *Soc.* **79**, 606). Reagiert in der Wärme leicht mit Phenylhydrazin sowie p-Brom-phenylhydrazin, wobei zersetzliche Produkte entstehen (K., H., *Soc.* **79**, 606).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_{11}H_{12}:N\cdot OH$. Nadeln (aus Methylalkohol oder Petroläther). F: 108—109°; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (K., H., *Soc.* **79**, 607).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_{11}H_{12}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Keton, Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verdünntem Alkohol (K., H., *Soc.* **79**, 606). — Platten (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 206—207° unter Zers., rasch erhitzt bei 219—220° (korr.); in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

13. ***2-Oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4\langle{CH(CH_3)-CO \atop CH_2-CH_2}$.

1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{11}H_9OCl_3 = C_6H_4\langle{CCl(CH_3)-CO \atop CHCl-CHCl}$. *B.* Durch erschöpfende Chlorierung von 1-Chlor-2-oxo-1-methyl-naphthalindihydrid (S. 389) oder von 1-Methyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 664—665) in essigsaurer Lösung (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **41**, 2619). — Prismen (aus Petroläther), die oft zu rosettenartigen Gebilden zusammentreten. F: 78°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzin, Petroläther. Beständig gegen konz. Schwefelsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in äther. Lösung 1-Methyl-naphthol-(2). Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig auf dem Wasserbade entsteht 1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalindihydrid. Wird von verd. Natronlauge oder Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, rascher in der Wärme unter Braunfärbung und Verharzung.

1.3.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{11}H_8OCl_4 = C_6H_4\langle{CCl(CH_3)-CO \atop CHCl-CCl_2}$. *B.* Durch erschöpfende Chlorierung von 3-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 665) oder 1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalindihydrid (S. 389) in essigsaurer Lösung (F., H., *B.* **41**, 2621). — Weiße Prismen (aus Benzin), die oft Durchwachsungszwillinge bilden, vom Schmelzpunkt 114—116°; das aus Eisessig durch konz. Schwefelsäure erhaltene Präparat schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 124—125°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol; schwerer in Eisessig, schwer in Benzin. — Beständig gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure. Ziemlich beständig gegen kaltes wäßr. Alkali; wird beim Erwärmen damit zersetzt. Bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure erhält man 3-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) zurück. Beim Behandeln mit Natriumacetat in Eisessig entsteht 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalindihydrid.

1.3.3.4.4-Pentachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{11}H_7OCl_5 = C_6H_4\langle{CCl(CH_3)-CO \atop CCl_2-CCl_2}$. *B.* Man läßt die mit Chlor gesättigte Eisessiglösung des 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalindihydrids (S. 389) einige Wochen stehen, wobei man von Zeit zu Zeit Chlor einleitet (F., H., *B.* **41**, 2624). — Krystalle (aus Benzin). F: 105°. Leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Eisessig, Alkohol; schwer löslich in kaltem Benzin und Petroläther. — Ziemlich beständig gegen konz. Schwefelsäure und kalte Natronlauge. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht 3.4-Dichlor-1-methyl-naphthol-(2).

14. ***2¹-Oxo-2-äthyl-hydrinden, α-Oxo-α-[hydrindyl-(2)]-äthan, 2-Acetyl-hydrinden, Methyl-β-hydrindyl-keton*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Hydrinden-carbonsäure-(2)-chlorid (Syst. No. 949) und Zinkdimethyl in Äther (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 240). Durch Kochen des 2-Acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters (Syst. No. 1296) mit Barytwasser, neben Hydrinden-carbonsäure-(2) (SSOLONINA, Ж. **36**, 1230; *C.* **1905 I**, 343). — Öl. Kp_{80}: 175—177° (P., *Soc.* **65**, 241); Kp_{47}: 164—168°; D_0^0: 1,0685; $D_0^{17,5}$: 1,0546 (Ss.).

Oxim $C_{11}H_{13}ON = C_9H_9\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen (aus Methylalkohol). F: 125—126°; fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Methylalkohol, $CHCl_3$, Benzol (P., R., *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 242).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_3 = C_9H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 178°; schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol (SSOLONINA, Ж. 36, 1231; C. 1905 I, 343).

15. ***1-Oxo-4.7-dimethyl-hydrinden, 4.7-Dimethyl-indanon-(1), 4.7-Dimethyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KOHLER, *Am.* **42**, 376. — *B.* Entsteht neben dem Keton $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Acrylsäurechlorid (Bd. II, S. 400) und 100 g p-Xylol (MOUREU, *Bl.* [3] **9**, 572; *A. ch.* [7] **2**, 203). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (M.). — Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$ (M.).

5. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, Propyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-hexylen*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 8-tägiges Schütteln von Methylpropylketon (Bd. I, S. 676—677) mit Benzaldehyd und verd. Natronlauge (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3089). — Öl. Kp_{20}: 155°; Kp_{760}: 275°. D^{17}: 0,9979.

Oxim $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Tafeln. F: 97° (unscharf) (H., B., *B.* **35**, 3089). — Liefert mit Brom in Eisessig eine bei 158° schmelzende Verbindung.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (H., B., *B.* **35**, 3089).

2. ***1¹-Oxo-1-[hexen-(1²)-yl]-benzol, α-Oxo-α-phenyl-β-hexylen, ω-Butyliden-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

ω-[β.β.γ-Trichlor-butyliden]-acetophenon $C_{12}H_{11}OCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Stehen einer Lösung von 1 g Butyrchloralacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (Syst. No. 748) in 3 ccm konz. Schwefelsäure (KOENIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 559). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 45—47°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroin, $CHCl_3$.

3. Derivat eines ***1⁵-Oxo-1-hexenyl-benzols*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_4H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ ***von unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Cinnamalaceton-dibromid $C_{12}H_{12}OBr_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_4Br_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung des Cinnamalacetons mit einer äther. Bromlösung (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2323). — Mikroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 173,5° (Zers.). Fast unlöslich in Äther.

4. ***1³-Oxo-1-[1²-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-β-benzal-pentan, α-Benzal-diäthylketon*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 30 g Benzaldehyd und 45 g Diäthylketon, gelöst in 300 ccm Alkohol und 250 g Wasser, durch 100 ccm konz. Kalilauge (VORLÄNDER, *A.* **294**, 296). — F: 31°. Kp_{20}: 163°.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schmilzt gegen 188° (V., *A.* **294**, 297).

5. ***1³-Oxo-[1⁴-metho-penten-(1¹)-yl]-benzol, Isopropyl-styryl-keton, γ-Oxo-δ-methyl-α-phenyl-α-amylen, α.α-Dimethyl-α'-benzal-aceton*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisopropylketon (Bd. I, S. 682) und Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Natronlauge (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1489; DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1276 Anm. 2; AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4421). — Charakteristisch riechendes Öl. Wird bei —15° nicht fest; Kp_{760}: 284—286° (geringe Zers.) (L., H.); Kp_{11}: 147° (A., V.). — Gibt mit Natriummalonester 4-Isopropyl-2.6-diphenyl-3-isobutyryl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (Syst. No. 1346) (D., KR.). Liefert mit Phenylhydrazin Isopropyl-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3478) (A., V.). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid als einziges Reaktionsprodukt γ-Oxo-β-methyl-ε-phenyl-heptan (S. 341) und mit Phenylmagnesiumbromid als Hauptprodukt Isopropyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton (S. 462) (KOHLER, *Am.* **38**, 535).

Oxim $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 131—132°; ziemlich löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1489).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Rechtwinklige Platten oder Prismen (aus Äthylacetat). F: 166—167° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform in der Wärme, weniger in der Kälte, sehr wenig in Petroläther (L., H., *Soc.* **81**, 1489).

6. ***1³-Oxo-1-[1²-ätho-buten-(1¹)-yl]-benzol, β-Oxo-γ-benzal-pentan, α-Äthyl-α-benzal-aceton*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen eines

eisgekühlten Gemisches von 40 g Methylpropylketon (Bd. I, S. 676) und 50 g Benzaldehyd mit HCl (HARRIES, BROMBERGER, *B.* **35**, 3090). — Hellgelbes Öl. Kp_{18}: 120—130°. D^{17}: 1,0216.

Oxim $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (H., B., *B.* **35**, 3090).

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 207° (H., B., *B.* **35**, 3090).

7. ***4³-Oxo-1.2-dimethyl-4-butenyl-benzol, γ-Oxo-α-[3.4-dimethyl-phenyl]-α-butylen, 3.4-Dimethyl-benzalaceton*** $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 3.4-Dimethyl-benzaldehyd (S. 312) mit Aceton mittels verd. Natronlauge (GATTERMANN, *A.* **347**, 371). — Krystalle. F: 40°. Kp_{20}: 172°.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (G., *A.* **347**, 371).

8. ***2³-Oxo-1.5-dimethyl-2-butenyl-benzol, γ-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-α-butylen, 2.4-Dimethyl-benzalaceton*** $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (S. 310) und Aceton mittels verd. Natronlauge (GATTERMANN, *A.* **347**, 374). — Gelbliche Krystalle. F: 32°. Kp_{10}: 145—148°.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (G., *A.* **347**, 374).

9. ***2¹-Oxo-2-äthyl-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8), 2-Acetyl-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8), α-Oxo-α-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthan, Methyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{12}H_{14}O$ = [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3$ mit Ring aus CH_2, CH_2, CH_2, CH_2]

B. Aus Tetrahydronaphthalin (Bd. V, S. 491—492) und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SCHARWIN, *B.* **35**, 2511). — Flüssig. Kp_{12}: 152°; Kp_{760}: 289—291° (Zers.).

Oxim $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106° (SCH., *B.* **35**, 2512). — Bei der BECKMANNschen Umlagerung entsteht 6-Acetamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

10. ***2¹-Oxo-2-propyl-hydrinden, α-Oxo-α-[hydrindyl-(2)]-propan, 2-Propionyl-hydrinden, Äthyl-β-hydrindyl-keton*** $C_{12}H_{14}O = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrinden-carbonsäure-(2)-chlorid (Syst. No. 949) und Zinkdiäthyl (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 243). — Tafeln. F: 28°. Kp_{80}: 188—190°.

Oxim $C_{12}H_{15}ON = C_9H_9\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 105° bezw. 104° (P., R., *B.* **26**, 2253; *Soc.* **65**, 244). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Petroläther, schwer in Wasser.

6. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[hepten-(1¹)-yl]-benzol, Butyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-heptylen*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbutylketon und Benzaldehyd durch wäßr. Natronlauge (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4421). Durch Lösen von Butyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873) in konz. kalter Schwefelsäure oder in Eisessig (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — Farblose Blättchen (aus Ligroin). F: 40° (M.), 38—39° (A., V.). Kp_{11}: 159—167° (A., V.).

2. ***1⁵-Oxo-1-[hepten-(1²)-yl]-benzol (?), ε-Oxo-α-phenyl-β-heptylen (?)*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Bei der Einw. von K_2CO_3 auf ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-heptan-α-carbonsäure (Syst. No. 1295) (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1125). — Öl. Kp_{14}: 230—236° (Zers.). In Alkali unlöslich.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (?). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (R., SP., *B.* **38**, 1125).

3. ***1¹-Oxo-1-[1².1²-dimetho-penten-(1⁴)-yl]-benzol, ε-Oxo-δ.δ-dimethyl-ε-phenyl-α-amylen, ω.ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Isopropylphenylketon durch sukzessive Einw. von Natriumamid und von Allyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 73). — Flüssigkeit von wenig angenehmem Geruch. Kp_{11}: 121°.

4. ***1³-Oxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-penten-(1¹)-yl]-benzol, tert.-Butyl-styryl-keton, γ-Oxo-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen, Benzalpinakolin*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Pinakolin (Bd. I, S. 694) und Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur (Ausbeute quantitativ) (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2269). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 41°; Kp_{25}: 154°; etwas flüchtig mit Wasserdampf; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, $CHCl_3$, schwer löslich in Wasser (VOR., K.). — Gibt mit HCl bei Zimmertemperatur ein farbloses, beständiges Hydrochlorid („Benzalpinakolinhydrochlorid B", S. 338) (F: 33—34°); als Zwischenprodukt bildet sich wahrscheinlich ein citronengelbes, unbeständiges Hydrochlorid (VOR., MUMME, *B.* **36**, 1480). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoff (VOR., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3534). Benzalpinakolin vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. Brom zu Benzalpinakolindibromid (S. 338) (VOR., K.). Liefert mit überschüssigem Hydroxylamin eine Verbindung $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_9$ (Syst. No. 1938) (VOR., K.). Liefert mit Äthylmercaptan ein öliges Produkt, das bei der Oxydation die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (Syst. No. 748) ergibt (POSNER, *B.* **37**, 506). Mit Thiophenol entsteht entsprechend $C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (PO.). Beim Kochen von Benzalpinakolin mit Natriummalonester in Äther entsteht eine Verbindung, die durch Verseifung mit alkoh.-wäßr. Kalilauge und Erhitzen des Produktes auf 150—160° in die Ketonsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (Syst. No. 1295) übergeführt wurde (VOR., K.). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzalpinakolin führt zu γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-heptan (S. 343), bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid entsteht entsprechend γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε.ε-diphenyl-pentan (S. 463) (KOHLER, *Am.* **38**, 538). Benzalpinakolin gibt mit Phenylhydrazin tert.-Butyl-diphenylpyrazolin (Syst. No. 3478) (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4422).

5. ***Methyl-[α.α-dimethyl-β-phenyl-allyl]-keton, δ-Oxo-γ.γ-dimethyl-β-phenyl-α-amylen*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure-chlorid $C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$ auf Zinkdimethyl (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 359). — Flüssigkeit von angenehmem, durchdringendem Geruch. Kp_{10}: 123°.

Semicarbazon $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°; schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol (C., *Bl.* [3] **35**, 359).

6. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-butenyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-butylen, Cuminylidenaceton, Cuminalaceton*** $C_{13}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Tl. Aceton, 1 Tl. Cuminol, 15 Tln. Wasser, 8½ Tln. Alkohol und 1 Tl. 10%iger Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 147). — Gelbliches dickes Öl. Kp_{23}: 180—181°.

Oxim $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C\overline{\quad}CH$ / $\|\quad|>O$ / $N\cdot O\cdot N$ (Syst. No. 4640) (HARRIES, TIETZ, *A.* **330**, 244). Salpetersäure erzeugt eine bei 87—88° schmelzende Verbindung (H., T.).

7. ***α-Oxo-diphenylmethan-hexahydrid, Benzoylcyclohexan, Cyclohexyl-phenyl-keton, Hexahydrobenzophenon*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_{11}\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (V. MEYER, SCHARVIN, *B.* **30**, 1942). Durch Oxydation des Cyclohexyl-phenyl-carbinols mit Chromsäuregemisch (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 79). — Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 54° (V. M., SCH.), 51° (S., MAI.). Riecht süßlich (V. M., SCH.). — Gibt mit Hydroxylamin zwei stereoisomere Oxime (s. u.) (V. M., SCH.).

Oxime $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Kali in verd. Alkohol; die beiden Stereoisomeren werden durch fraktionierte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser getrennt (V. M., SCH., *B.* **30**, 1942).

a) α-Oxim, syn-Cyclohexyl-phenyl-ketoxim $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (SCH., *B.* **30**, 2862). — Liefert, in absol. Äther gelöst, mit PCl_5 ein Chlorid, das durch Wasser langsam in Benzoesäure-hexahydroanilid (Syst. No. 1594) übergeführt wird (SCH.).

b) β-Oxim, anti-Cyclohexyl-phenyl-ketoxim $C_{13}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. Prismen (aus Alkohol). F: 111°; leichter löslich als die α-Verbindung (V. MEYER, SCH., *B.* **30**, 1942). — Reagiert in äther. Lösung lebhaft mit PCl_5 unter Bildung eines Chlorids, das von

Wasser momentan in das Anilid der Hexahydrobenzoesäure umgewandelt wird (SCH., B. 30, 2863).

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-1-benzoyl-cyclohexan, Benzophenon-hexachlorid-(1.2.3.4.5.6) $C_{13}H_{10}OCl_6 = C_6H_5Cl_6\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon und Chlor in Chloroform bei Gegenwart von Natronlauge im Sonnenlicht (MATTHEWS, *Soc.* 73, 427). — Prismen oder Tafeln (aus Xylol). F: 215°. Sublimiert leicht. Ziemlich löslich in der Wärme, sehr wenig in der Kälte in Chloroform, Alkohol, Benzol, CS_2. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol wird Benzophenon regeneriert. Entwickelt bei 340° HCl und Benzoylchlorid und hinterläßt ein Öl, das x.x.x-Trichlor-benzophenon (S. 421) enthält. Dieses entsteht auch bei der Einw. von alkoh. Natron, neben 1.2.4-Trichlor-benzol und Benzoesäure.

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-1-[3-nitro-benzoyl]-cyclohexan, 3-Nitro-benzophenon-hexachlorid-(1'.2'.3'.4'.5'.6') $C_{13}H_9O_3NCl_6 = C_6H_5Cl_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Auflösen von Benzophenon-hexachlorid-(1.2.3.4.5.6) (s. o.) in warmer rauchender Salpetersäure (M., *Soc.* 73, 429). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig und Aceton). F: 159°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. — Bei der Zersetzung mit alkoh. Natron entstehen x.x.x-Trichlor-3'-nitro-benzophenon (S. 426), 1.2.4-Trichlor-benzol und m-Nitro-benzoesäure.

8. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanon-(5)*** $C_{13}H_{16}O = C_6H_5\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH(CH_3)}_{CH_2 \text{———} CO}{>}CH_2$. *B.* Man schüttelt 10 g 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 584) kräftig bei 60° mit 150 g BECKMANNscher Chromsäuremischung (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *A.* 303, 265). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 168—170°. Unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. — Das Oxim schmilzt bei 105°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[1²-ätho-hexen-(1¹)-yl]-benzol, δ-Oxo-γ-benzal-heptan, α-Benzal-dipropylketon*** $C_{14}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Dipropylketon in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, neben 3.5-Diäthyl-2.6-diphenyl-γ-pyron-tetrahydrid (Syst. No. 2467) (VORLÄNDER, *B.* 30, 2262). — Flüssig. Kp: 176—178°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — Vereinigt sich mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von methylalkoholischem Natriummethylat zu 3.5-Diäthyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-methylester (Syst. No. 1319).

2. ***Isopropyl-[α-isopropyliden-benzyl]-keton, δ-Oxo-β.ε-dimethyl-γ-phenyl-β-hexylen*** $C_{14}H_{18}O = C_6H_5\cdot C[:C(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen der Verbindung $C_6H_5\cdot C(OH)[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 748) in essigsaurer Lösung mit $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 654). — Kp_{11}: 124—130°.

3. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-[penten-(4¹)-yl]-benzol, Äthyl-[4-isopropyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-amylen, α-Methyl-α'-cuminal-aceton*** $C_{14}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminol (S. 318) und Methyläthylketon bei Gegenwart von Alkali (HARRIES, WARUNIS, *A.* 330, 257). — Blätter. F: 32—33°. Kp_{17}: 171,5° (korr.). D^{20}: 0,9875. Mischbar mit organischen Mitteln. n_D^{20}: 1,56583. — Liefert bei der Reduktion γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-pentan und γ.ϑ-Dioxo-ε.ζ-bis-[4-isopropyl-phenyl]-decan. Wird von unterchloriger Säure nicht angegriffen. Addiert 2 At.-Gew. Brom in Eisessig.

Semicarbazon $C_{15}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 193° (korr.) (H., W., *A.* 330, 258).

4. ***4³-Oxo-1-isopropyl-4-[4²-metho-buten-(4¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-butylen, α-Methyl-α-cuminal-aceton*** $C_{14}H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminol und Methyläthylketon bei Gegenwart von HCl (HARRIES, WARUNIS, *A.* 330, 261). — Öl. Kp_{17}: 171,5° (korr.). D^{22}: 0,9858. n_D^{22}: 1,56512. — Liefert bei der Reduktion γ-Oxo-β-methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-butan und β.η-Dioxo-γ.ζ-dimethyl-δ.ε-bis-[4-isopropyl-phenyl]-octan.

Oxim $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Prismen. F: 116,5° (korr.) (H., W., *A.* 330, 262).

Semicarbazon $C_{15}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 177,5° (korr.) (H., W., *A.* 330, 261).

Nitrimin $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Oxim (s. o.) und salpetriger Säure (H., W., *A.* 330, 262). — Tafeln (aus Alkohol). F: 169,5° (korr.).

5. ***1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC<{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3) (S. 394) in 100 g Alkohol mit 200 g 2%igem Natriumamalgam am Rückflußkühler (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 305). Aus 4-Methyl-1-benzyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1296) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (KÖTZ, KAYSER, *A.* **348**, 103). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 166° (K., K.); Kp_{11}: 164°; D_0^4: 1,0224 (T.).

Oxim $C_{14}H_{19}ON = C_{14}H_{18}:N \cdot OH$. Nadeln. F: 143° (T., *Bl.* [3] **27**, 306), 139° (K., K., *A.* **348**, 103).

Semicarbazon $C_{15}H_{21}ON_3 = C_{14}H_{18}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 172° (K., K., *A.* **348**, 103).

6. ***2¹-Oxo-2-äthyl-diphenyl-hexahydrid-(1.2.3.4.5.6), 2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan*** $C_{14}H_{18}O = C_6H_5 \cdot HC<{CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}>CH_2$. *B.* Man löst 13 g 2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1296) in wenig Alkohol, erhitzt zum Sieden, tröpfelt eine konz. wäßr.-alkoh. Lösung von 24 g Kali zu, kocht einige Minuten, destilliert den Alkohol ab und fügt zum Rückstand Wasser; das Keton läßt sich ausäthern, in der Lösung bleibt das Kaliumsalz der 2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 320). — Federartige Krystalle (aus Äther). F: 78—79°. Kp_{40}: 187—190°. Kaum in Wasser löslich, sonst meist leicht löslich.

Oxim $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Dickflüssig (K., P., *Soc.* **57**, 321).

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{20}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[nonen-(1¹)-yl]-benzol, n-Hexyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-nonylen*** $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf n-Hexyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873) (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 161). — Nadeln. F: 34°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

2. ***1-Methoäthyl-3-benzoyl-cyclopentan, [3-Isopropyl-cyclopentyl]-phenyl-keton*** $C_{15}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC<{CH_2 \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Aus 3-Methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid (Syst. No. 893) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1400). — Blaß ambrafarbenes Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 166°. — Das Oxim bildet Krystalle (aus Alkohol). F: 128°; ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3. ***1.3-Dicyclopentyliden-cyclopentanon-(2)*** $C_{15}H_{20}O$ = ${H_2C-CH_2 \atop H_2C-CH_2}>C:C<{CO \atop CH_2 \cdot CH_2}>C:C<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}$. *B.* Neben 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (S. 159) aus Cyclopentanon und konz. Natriumäthylatlösung oder Salzsäure (WALLACH, *B.* **29**, 2964). Entsteht auch aus 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) mit 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon und Natriumäthylat (W.). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Methylalkohol). F: 76—77°. Kp_{12}: 190°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert kein Oxim.

9. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{22}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[decen-(1¹)-yl]-benzol, n-Heptyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-decylen*** $C_{16}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf n-Heptyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873) (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 162). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen (aus Methylalkohol). F: 52°. Leicht löslich in Äther und Ligroin.

2. ***2¹-Oxo-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-crotyl-benzol, Propenyl-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-ω-äthyliden-acetophenon*** $C_{16}H_{22}O = (CH_3)_2[(CH_3)_3C]C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-ω-[β.β.β-trichlor-äthyliden]-acetophenon $C_{16}H_{17}O_5N_2Cl_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol (S. 343) durch Kondensation mit Chloral (BAUR-THURGAU, *B.* **31**, 1346). — F: 179°.

3. ***1-Methyl-4-[α-phenyl-propyl]-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-[α-äthyl-benzyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{16}H_{22}O = CH_3 \cdot HC<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}>CH \cdot CH<{C_2H_5 \atop C_6H_5}$. *B.* Aus akt. 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3) (S. 394) und $C_2H_5 \cdot MgI$ in Äther, neben einem

(nicht rein gewonnenen) Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ (DE BÉVILLE, *C. r.* **144**, 1221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

4. ***1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanon-(5), 1-Methyl-3-cumyl-cyclohexanon-(5)*** $C_{16}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH(CH_3)}_{CH_2 \text{———} CO}{>}CH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Cyclohexanol (Bd. VI, S. 585) durch Oxydation mit Chromsäuremischung nach BECKMANN (vgl. *A.* **250**, 325) oder mit Chromsäure in Eisessig (KNOEVENAGEL, WEDEMEYER, GIESE, *A.* **303**, 273). — F: 67,5°; Kp_{11}: 187° (K., W., G.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 142° (K., W., G.).

5. ***1-Methyl-3-methoäthyl-1-benzoyl-cyclopentan*** $C_{16}H_{22}O$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (mit H_2C———CH_2). *B.* Aus 1-Methoäthyl-3-benzoyl-cyclopentan (S. 380) mit Natriumamid und CH_3I (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1400). — Kp_{15}: 172°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Natriumamid und Toluol in 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid und Benzol. — Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 96,5°.

10. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{24}O$.

1. ***1-Methyl-4-[α-phenyl-butyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{17}H_{24}O$ = $CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CO}{>}CH \cdot CH{<}{}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3}_{C_6H_5}$. *B.* Aus akt. 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3) (S. 394) und Propylmagnesiumjodid in Äther neben einem (nicht rein gewonnenen) Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$ (DE BÉVILLE, *C. r.* **144**, 1221). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 84°.

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzyl-cyclohexanon-(3), 2-Benzyl-p-menthanon-(3), 2-Benzyl-menthon*** $C_{17}H_{24}O = CH_3 \cdot HC{<}{}^{CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO}_{CH_2 \text{————} CH_2}{>}CH \cdot CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3}$. Infolge der 3 asymmetrischen C-Atome sind 4 Paare von optischen Antipoden und 4 inaktive Formen möglich. Über die gegenseitige Beziehung der beiden im folgenden aufgeführten 2-Benzyl-menthon-Präparate läßt sich jedoch nichts angeben; sie sind wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren. Auch über die sterischen Beziehungen der beiden Chlorderivate zueinander und zu den Ketonen ist nichts bekannt.

a) Inakt. 2-Benzyl-menthon $C_{17}H_{24}O$. *B.* Durch Oxydation von inakt. 2-Benzyl-p-menthanol-(3) (Bd. VI, S. 585, No. 9a) in Eisessig mit Chromsäure (WALLACH, *A.* **305**, 266). — Öl. Kp_{10}: 177—179°.

b) 2-Benzyl-menthon $C_{17}H_{24}O$, von unbekanntem optischem Verhalten. *B.* Durch Oxydation des 2-Benzyl-p-menthanols-(3) (Bd. VI, S. 585, No. 9b) mit Chromsäure in Eisessig (SEMMLER, *B.* **37**, 236). — Flüssig. Kp_{10}: 175—178°. D^{20}: 0,981. n_D^{20}: 1,515.

c) 2-Benzyl-menthon-Derivate (vgl. die obige Vorbemerkung).

Akt. 2-Chlor-2-benzyl-p-menthanon-(3), akt. Hydrochlorbenzalmenthon $C_{17}H_{23}OCl = CH_3 \cdot C_6H_6OCl(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein gekühltes äquimolekulares Gemisch aus Benzaldehyd und l-Menthon (S. 38) (WALLACH, *B.* **29**, 1599; *A.* **305**, 262; MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 66) oder invertiertem l-Menthon (d-Isomenthon) (S. 41) (M., *A. ch.* [8] **3**, 66). Durch Sättigen einer Lösung von aktivem öligen Benzalmenthon (Kp_{10}: 184—185°) (S. 397) in Petroläther unter Kühlung mit HCl; die Ausbeute ist um so größer (bis zu 75%), je besser beim Einleiten gekühlt wird (M., *A. ch.* [8] **3**, 59). Durch Behandeln der beiden linksdrehenden bei 47° und 51° schmelzenden Benzalmenthone (S. 397) mit HCl (M., *A. ch.* [8] **3**, 59). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (W.; M.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther; $[\alpha]_D$: −24,38° bis −26,34° (0,69 g Substanz, gelöst in 10 ccm Chloroform) (M.). — Durch Kochen mit Natriumäthylat entsteht inaktives öliges Benzalmenthon (W., *B.* **29**, 1599; vgl. M., *A. ch.* [8] **3**, 70). Durch kurzes Erwärmen (nicht über 55°) mit 8%iger alkoh. Kalilauge und fraktionierte Krystallisation des Reaktionsproduktes aus Methylalkohol erhält man die bei 51° und 47° schmelzenden Benzalmenthone (M., *A. ch.* [8] **3**, 71).

Inakt. 2-Chlor-2-benzyl-p-menthanon-(3), inakt. Hydrochlorbenzalmenthon $C_{17}H_{23}OCl = CH_3 \cdot C_6H_6OCl(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem öligen Benzalmenthon (S. 397) und HCl (W., *B.* **29**, 1599; *A.* **305**, 262; vgl. dazu M., *A. ch.* [8] **3**, 70). — F: 140°.

11. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{26}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[dodecen-(1¹)-yl]-benzol, n-Nonyl-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-α-dodecylen*** $C_{18}H_{26}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton, 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und wäßr.-alkoh. Kali (CARETTE, *C. r.* **131**, 1226; *C.* **1900 II**, 839) oder Natron (THOMS, *C.* **1901 I**, 524) bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Einw. von

konz. Schwefelsäure auf n-Nonyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton (Syst. No. 1873) (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 162). — Blättchen. F: 44—45° (TH.), 44° (M.), 41—42° (C.). Kp_{35}: 245° (C.). Löslich in 20 Tln. 95%igem Alkohol bei 15°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzin, Essigsäure (C.). — Geht beim Erhitzen mit 1%iger alkoh. Kalilauge in die Verbindung $(C_{18}H_{26}O)_2$ (s. u.) über (C.).

Verbindung $C_{36}H_{52}O_2 = (C_{18}H_{26}O)_2$. *B.* Man kocht Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Methylnonylketon in Gegenwart von 1%iger alkoh. Kalilauge bei 100° (C., *C. r.* **131**, 1226; *C.* **1900** II, 839). Durch Erhitzen des monomolekularen Ketons (s. o.) mit 1%iger alkoh. Kalilauge (C.). — Nadeln. F: 116°. Siedet unter 35 mm Druck mit partieller Zersetzung bei 310—340°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

2. ***Verbindung*** $C_{18}H_{26}O$ = $CH_3\cdot C{=}C\cdot CO\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot C{=}C\cdot CH_3$ mit $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ (?). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 847.

3. ***1.3-Dicyclohexyliden-cyclohexanon-(2) (?)*** $C_{18}H_{26}O$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C{:}C-CO-C{:}C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ mit $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ (?).

a) Präparat von Wallach, Behnke. *B.* Neben anderen neutralen und sauren Verbindungen bei 24-stdg. Erhitzen von Cyclohexanon (S. 8) mit der doppelten Menge Kali im Autoklaven auf 180—190° (W., B., *A.* **369**, 100). — Prismen (aus Aceton oder Essigester). Schmilzt unscharf bei 122—125°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

b) Präparat von Mannich. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexanon mit Schwefelsäure und Methylalkohol (MANNICH, *B.* **40**, 158). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 214—217°.

Guanylhydrazon $C_{19}H_{30}N_4 = (C_6H_{10}{:})_2C_6H_6{:}N\cdot NH\cdot C(NH_2){:}NH$ (?). *B.* Aus dem Keton $C_{18}H_{26}O$ von MANNICH (s. o.) und salzsaurem Aminoguanidin in Alkohol (M., *B.* **40**, 158). — Krystalle (aus Alkohol). — Pikrat $C_{19}H_{30}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: ca. 203° (Zers.).

12. 1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-äthyl-benzyl]-cyclohexanon-(3), 2-[α-Äthyl-benzyl]-p-menthanon-(3) $C_{19}H_{28}O = CH_3\cdot HC<\frac{CH[CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5]\cdot CO}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

B. Durch Einw. von äther. Äthylmagnesiumbromidlösung auf eine äther. Lösung von 2-Benzal-menthon (S. 397) (das aus akt. Hydrochlorbenzalmenthon [S. 381] durch HCl-Abspaltung mittels alkoh. Kalilauge und Vakuumdestillation bereitet war) und Zersetzung des Produktes mit Eiswasser und Schwefelsäure (BOEDTKER, *C. r.* **145**, 330). BOEDTKER erhielt das 2-[α-Äthyl-benzyl]-p-menthanon-(3) neben einem (nicht rein dargestellten) Isomeren, als er die aus $C_2H_5\cdot MgBr$ und dem oben gekennzeichneten Benzalmenthon-Präparat gewonnene äther. Lösung erst mit Benzoylchlorid behandelte, die Magnesiumverbindung mit Eiswasser und Schwefelsäure zersetzte und das Produkt mit alkoh. Kali verseifte. — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 102,5—103,5°. $[\alpha]_D$: —79° 34′ (in Benzollösung).

13. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{30}O$.

1. ***1.3-Bis-hexahydrobenzyliden-cyclohexanon-(2), 1.3-Bis-hexahydrobenzal-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{30}O$ = $C_6H_{11}\cdot CH{:}C-CO-C{:}CH\cdot C_6H_{11}$ mit $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$. *B.* Aus Cyclohexanon und 2 Mol.-Gew. Hexahydrobenzaldehyd (S. 19) mittels alkoh. Natronlauge (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 333). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 89—90°.

2. ***3-Bornyliden-campher*** $C_{20}H_{30}O$ =

$H_2C-C(CH_3)-CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C-CH-C$ = $C-C(CH_3)-CH_2$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C-CH-CH_2$

B. Durch Erhitzen des Produktes der Einw. von Natrium auf eine Toluollösung von d-Campher im Druckrohr auf 280°, neben Campholsäure (Syst. No. 893), 3-Bornyl-campher (S. 346) und öligen Produkten (GUERBET, *C. r.* **149**, 931; *C.* **1910** I, 823; *Bl.* [4] **7**, 64). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. $[\alpha]_D$: +69,2° (in alkoh. Lösung). — Wird durch 1%ige $KMnO_4$-Lösung zu 2 Mol. Camphersäure oxydiert. Addiert beim Auflösen in mit HBr gesättigtem Eisessig 1 Mol. HBr unter Bildung von Brombornylcampher (S. 347). Wird durch nascierenden Wasserstoff zu Bornylcampher reduziert. Reagiert mit Brom in CS_2 unter Bildung von Brombornylidencampher (S. 383). Wird durch rauchende Salpetersäure in Nitrobornylidencampher (S. 383) übergeführt.

Brom-bornylidencampher $C_{20}H_{29}OBr$. *B.* Aus Bornylidencampher und 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur (G., *C. r.* **149**, 932; *C.* **1910** I, 823; *Bl.* [4] **7**, 67). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 101°.

[Nitrobornyliden]-campher $C_{20}H_{29}O_3N$ = *B.* Aus Bornylidencampher und rauchender Salpetersäure bei 40–50° (G., *C. r.* **149**, 932; *C.* **1910** I, 823; *Bl.* [4] **7**, 67). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 204° unter geringer Färbung. — $NaC_{20}H_{28}O_3N + 3H_2O$. Farblose Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

```
H2C—C(CH3)—CO    O2N·HC—CH———CH2
 |    C(CH3)2  |        |  C(CH3)2  |
H2C—CH————C═════════C—C(CH3)—CH2
```

14. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{44}O$.

Cholestenon $C_{27}H_{44}O$ und α- und β-Chlordehydrocholestanon $C_{27}H_{43}OCl$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Oxo-Verbindungen C_9H_6O.

1. ***1^3-Oxo-1-propinyl-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-propin, Phenylpropargylaldehyd, Phenylpropiolaldehyd*** $C_9H_6O = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CHO$. *B.* Man kocht das Diäthylacetal des α-Brom-zimtaldehyds mit alkoh. Kali und verseift das entstandene Acetal des Phenylpropargylaldehyds durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (CLAISEN, *B.* **31**, 1022). Man läßt Ameisensäureester in Gegenwart von Äther auf Phenylacetylennatrium bei 0° einwirken, versetzt mit Eisessig und zersetzt das Produkt mit Eiswasser (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **133**, 106; *Bl.* [3] **27**, 375; CHARON, DUGOUJON, *C. r.* **137**, 126; MOU., DE., *Bl.* [3] **31**, 1329; BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1165). Man erhitzt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Phenylacetylen und $C_2H_5\cdot MgBr$ oder $CH_3\cdot MgI$ in äther. Lösung ca. 24 Stdn. unter Rückfluß, setzt nach dem Aufhören der Äthan- bezw. Methanentwicklung einen geringen Überschuß an Orthoameisensäureester zu, erhitzt weitere 24 Stunden, setzt Eisessig hinzu, zersetzt mit Eiswasser und verseift das gebildete Acetal des Phenylpropiolaldehyds mit verd. Schwefelsäure (MOU., DE., *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1332, 1334, 1335). — Öl von zimtaldehydartigem Geruch. Kp_{13}: 111,5–112° (MOU., *A. ch.* [8] **7**, 549); Kp_{15}: 112–113° (MOU., DE., *Bl.* [3] **31**, 1330); Kp_{17}: 115–117° (MOU., DE., *Bl.* [3] **31**, 1335), 118° (CL., *B.* **31**, 1022); Kp_{28}: 127–128° (MOU., DE., *C. r.* **133**, 106; *Bl.* [3] **27**, 376). D^0: 1,0791 (MOU., DE., *C. r.* **133**, 106; *Bl.* [3] **27**, 376); $D_4^{12,6}$: 1,0680 (MOU., *A. ch.* [8] **7**, 549). $n_\alpha^{12,6}$: 1,59745; $n_D^{12,6}$: 1,60785; $n_\gamma^{12,6}$: 1,64930 (MOU., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 549). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Entwicklung von CO (CL., *B.* **31**, 1022; MOU., DE., *C. r.* **133**, 106; *Bl.* [3] **27**, 376). Wird von verd. wäßr. Alkalien in Phenylacetylen und Ameisensäure zerlegt (CL., *B.* **31**, 1023; MOU., DE., *C. r.* **133**, 107; *Bl.* [3] **27**, 377). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 5-Phenyl-isoxazol (MOU., DE., *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1336). Verbindet sich mit Malonsäurediäthylester zu Phenylpropargylidenmalonsäurediäthylester (CL., *B.* **36**, 3671). Phenylpropiolaldehyd reagiert mit den Organomagnesiumverbindungen unter Bildung sekundärer Alkohole vom Typus $C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH(OH)\cdot R$ (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1167). Besitzt bakterizide Eigenschaften (KOZAI, *C.* **1906** I, 1758).

Diäthylacetal $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei Phenylpropiolaldehyd. — Öl. Kp_{14}: 148° (CLAISEN, *B.* **31**, 1022), 144–145° (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1334). D_0^{14}: 0,995 (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1334); D_4^{13}: 0,9940 (M., *A. ch.* [8] **7**, 551). n_D^{14}: 1,521 (M., D., *C. r.* **138**, 1340; *Bl.* [3] **31**, 1334). n_α^{13}: 1,51725; n_D^{13}: 1,52216; n_γ^{13}: 1,54352 (M., *C. r.* **141**, 894; *Bl.* [3] **35**, 38; *A. ch.* [8] **7**, 551).

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_9H_7O_4SNa = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich in Alkohol; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **31**, 1330).

Oxim $C_9H_7ON = C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH{:}N\cdot OH$. Krystalle. F: 108° (CLAISEN, *B.* **36**, 3671). — Gibt mit Essigsäureanhydrid Phenylpropiolsäurenitril (CL.). Wird durch Alkali in 5-Phenylisoxazol übergeführt (CL.). Mit alkoh. Natriumäthylat entsteht ω-Cyan-acetophenon (CL.).

2. ***3-Oxo-inden[1], Inden-(1)-on-(3)[1], Ketoinden, Indon*** $C_9H_6O = C_6H_4<^{CO}_{CH}>CH$.

---

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

1.2-Dichlor-3-oxo-inden, 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3), Dichlorindon $C_9H_4OCl_2$ = $C_6H_4<{CO \atop CCl}>CCl$. *B.* Beim Versetzen einer verd. wäßr. oder essigsauren Lösung von 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1087) mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* **20**, 1269). Entsteht neben 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid beim Erhitzen von 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 1082) mit Wasser auf 120° (Z., ARNST, *A.* **267**, 340). Beim Erhitzen des Lactons $C_6H_4<{C(OH)—— \atop CCl——}>CCl_2$ $\begin{matrix}CO\\|\\O\end{matrix}$ (Syst. No. 2511) für sich oder beim Kochen desselben mit Wasser, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 359). Beim Auflösen von $\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure (erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylpropiolsäure in $CHCl_3$) in konz. Schwefelsäure (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 146). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 89—90°; leicht flüchtig mit Wasser- und Alkoholdampf (Z., *B.* **20**, 1269). Riecht nach Chinon (Z., *B.* **20**, 1269). $SnCl_2$ reduziert Dichlorindon weder in alkoh. noch in essigsaurer Lösung (Z., *B.* **20**, 1269). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Dichlorindons in Essigsäure erhält man 2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) (S. 361) (Z., *B.* **20**, 2054). Dichlorindon wird durch Erwärmen mit PCl_5 nicht verändert (Z., *B.* **20**, 1269). Mit Brom liefert Dichlorindon 2.3-Dichlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1) (S. 362) (Z., *B.* **20**, 2055). Dichlorindon spaltet bei längerer Einw. kalter konz. Schwefelsäure HCl ab (GLAWE, *B.* **35**, 2938). Natronlauge wirkt in alkoh. Lösung unter Bildung von 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden ein (R., H.). Mit Natriummethylat entsteht 2-Chlor-1.1-dimethoxy-3-oxo-hydrinden, mit Natriumäthylat 2-Chlor-1-äthoxy-inden-(1)-on-(3) und Chlor-diäthoxy-hydrindon (?) (G.). Durch kurze Einw. von Natriummalonester auf Dichlorindon in der Kälte entsteht Chlorindonylmalonsäureester (Syst. No. 1342) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 262, 916). Beim Kochen von Dichlorindon mit 2 Mol.-Gew. Natriummalonester in alkoh. Lösung entsteht in sehr geringer Menge Diindonylessigsäure (Syst. No. 1326) (R., H., *A.* **247**, 151; LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2420; SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2430). Dichlorindon gibt mit Methylamin das Mono-methylimid des 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrindens $C_6H_4<{CO \atop C(:N\cdot CH_3)}>CHCl$ (Syst. No. 673) (Z.). Mit Anilin entsteht das analoge Phenylimid (Syst. No. 1604) (Z.). Dimethylamin reagiert mit Dichlorindon unter Bildung von 2-Chlor-3-oxo-1-dimethylamino-inden (Syst. No. 1873) (Z.).

1.2-Dichlor-3-oximino-inden, Dichlorindonoxim $C_9H_5ONCl_2 = C_9H_4Cl_2{:}N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2-Dichlor-3-oxo-inden in wäßr.-alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (ZINCKE, *B.* **20**, 1270). Aus 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxo-hydrinden und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei 150—160° (Z., FRÖLICH, *B.* **20**, 2055). — Hellgelbe Nadeln. F: 120° (Z.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig (Z.). Löslich in Alkalien (Z.).

Hexachlor-3-oxo-inden, Hexachlorinden-(1)-on-(3), Perchlorindon C_9OCl_6 = $C_6Cl_4<{CO \atop CCl}>CCl$. *B.* Aus dem Pentachlor-cyclopentenon (S. 49) durch längeres Erhitzen auf 160—180°, durch Kochen mit Wasser oder durch Einw. von überschüssigem Natriumacetat in Eisessig (ZINCKE, MEYER, *A.* **367**, 8, 11 Anm.). Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 673) beim Aufkochen mit 70%-iger Essigsäure und Natriumacetat (Z., M., *A.* **367**, 11). Beim Erhitzen der Hexachlor-cyclopenten-(3)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) oder der Hexachlorcyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) mit Wasser (Z., GÜNTHER, *A.* **272**, 253); über den Verlauf dieser Reaktionen s. Z., MEYER.

$$\begin{matrix} & CCl & & & \\ ClC\diagup & | & \diagdown CCl-CO & & \\ \| & CO & | & \diagdown & \\ ClC\diagdown & | & \diagup CCl-CCl & \diagup & CCl \\ & CCl & & & \end{matrix}$$

Beim Stehen einer Lösung der 2.2.3.4.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) in Soda (Z., FUCHS, *B.* **26**, 521). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 148° (Z., F.), 148—149° (Z., G.). Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzin, Benzol, mäßig in heißem Alkohol und Essigsäure, leicht in CS_2 (Z., G.). — Beim Erhitzen von Perchlorindon mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhält man Oktachlor-1-oxo-hydrinden (Z., G.). Mit Brom entsteht bei 40—50° 2.3.4.5.6.7-Hexachlor-2.3-dibrom-1-oxo-hydrinden (Z., G.). Perchlorindon liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 190—200° Perchlorinden (Bd. V, S. 516) (Z., G.), auf 280° Perchlorhydrinden (Bd. V, S. 487) (Z., M.). Beim Behandeln des Perchlorindons mit Natronlauge und Alkohol in der Wärme entsteht ein Natriumsalz des Hydrats des 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrindens (Syst. No. 673) (Z., G.). Anilin reagiert mit Perchlorindon in siedender alkoh. Lösung unter Bildung des Monoanils des 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrindens (Z., G.). Perchlorindon liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, das bei 255° unter Schwärzung schmilzt (Z., G.).

1-Brom-3-oxo-inden, 1-Brom-inden-(1)-on-(3), Bromindon C_9H_5OBr = $C_6H_4<{CO \atop CBr}>CH$. *B.* Durch Destillieren von 4 g β-Brom-allozimtsäure (Syst. No. 948) mit

5 g P_2O_5 bei ca. 19 mm Druck (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2426). — Goldgelbe Nädelchen. F: 64°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Ligroin. — Verharzt leicht. Liefert mit Brom in Eisessiglösung Dibromindon (s. u.). Beim Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure entsteht 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden. Mit Natriummalonester erhält man Diindonylessigsäure (Syst. No. 1326), mit Natriumacetessigester α.α-Diindonyl-aceton (Syst. No. 705).

1-Brom-3-oximino-inden, Bromindonoxim $C_9H_6ONBr = C_9H_5Br:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1-Brom-3-oxo-inden mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). — Blaßgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, weniger in Eisessig, schwer in heißem Wasser.

2-Chlor-1-brom-3-oxo-inden, 2-Chlor-1-brom-inden-(1)-on-(3), Chlorbromindon $C_9H_4OClBr = C_6H_4{<}{CO \atop CBr}{>}CCl$. *B.* Durch längeres Kochen von Dichlorindon (S. 384) mit KBr und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 148). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°. — Liefert mit Anilin das Monoanil des 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrindens.

1.2-Dibrom-3-oxo-inden, 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3), Dibromindon $C_9H_4OBr_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CBr}{>}CBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-Brom-3-oxo-inden in Eisessiglösung (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2427). Beim Auflösen der bei 100° schmelzenden α.β-Dibrom-zimtsäure in konz. Schwefelsäure (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 140; GLAWE, *B.* **35**, 2936). Durch Destillieren der bei 139° schmelzenden α.β-Dibrom-zimtsäure mit P_2O_5 bei ca. 20 mm Druck (LANSER, *B.* **32**, 2477). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 123°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; riecht nach Chinon; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Äther (R., H.). Absorptionsspektrum: STOBBE, *A.* **370**, 98; ST., SEYDEL, *A.* **370**, 137. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEYDEL, *A.* **370**, 141. — Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung des Dibromindons entsteht 2.3-Dichlor-2.3-dibrom-1-oxo-hydrinden (R., H.). Mit Brom in Chloroform entsteht 2.2.3.3-Tetrabrom-1-oxo-hydrinden (R., H.). Dibromindon gibt beim Kochen mit KI in alkoh. Lösung 2-Brom-1-jod-3-oxo-inden (s. u.) (R., H.). Geht bei längerer Einw. kalter konz. Schwefelsäure in 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden über (G.). Bei der Einw. von Natronlauge auf Dibromindon in Alkohol erhält man 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden (R., H.). Mit Natriummethylat bezw. -äthylat entsteht 2-Brom-1.1-dimethoxy-3-oxo-hydrinden bezw. 2-Brom-1.1-diäthoxy-3-oxo-hydrinden (G.). Kondensiert sich mit Natriummalonester bei gewöhnlicher Temperatur zu Bromindonylmalonsäureester (Syst. No. 1342) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2082). Beim Erhitzen mit Natriummalonester in Alkohol auf 170—180° entsteht Tribenzoylenbenzol (Syst. No. 712) (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423). Mit Natriumacetessigester erhält man in der Kälte Bromindonylacetessigester (Syst. No. 1320) (LIE.). Dibromindon reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung des Monophenylimids des 2-Brom-1.3-dioxo-hydrindens (R., H.).

1.2-Dibrom-3-oximino-inden, Dibromindonoxim $C_9H_5ONBr_2 = C_9H_4Br_2:N\cdot OH$. *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von Dibromindon mit salzsaurem Hydroxylamin (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 142). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 198°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther. Löst sich leicht in Natronlauge und bildet ein in Wasser leicht lösliches, in gelben Nadeln krystallisierendes Natriumsalz.

1.2.x-Tribrom-3-oximino-inden, Tribromindonoxim $C_9H_4ONBr_3 = C_6H_3Br{<}{C(:N\cdot OH) \atop CBr}{>}CBr$. *B.* Aus Dibromindonoxim (s. o.) und Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 143). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218° (Zers.). In Alkohol und Eisessig weniger löslich als Dibromindonoxim.

2-Brom-1-jod-3-oxo-inden, 2-Brom-1-jod-inden-(1)-on-(3), Bromjodindon $C_9H_4OBrI = C_6H_4{<}{CO \atop CI}{>}CBr$. *B.* Aus Dibromindon (s. o.) beim Kochen mit KI und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 147). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Wasser, in Alkohol, schwerer löslich als Dibromindon.

3. ***Truxon*** $(C_9H_6O)_x$ s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994.

Chlortruxon $(C_9H_5OCl)_x$ s. bei Allo-α-chlor-zimtsäure, Syst. No. 948.

Bromtruxon $(C_9H_5OBr)_x$ s. bei Allo-α-brom-zimtsäure, Syst. No. 948.

2. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***1³-Oxo-1-butinyl-benzol, Acetylphenylacetylen, γ-Oxo-α-phenyl-α-butin*** $C_{10}H_8O = C_6H_5\cdot C\colon C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen Acetylchlorid und Phenyl-

acetylennatrium bei -10^0 in absol.-äther. Lösung (NEF, *A.* **308**, 278). Beim Zugeben einer mit absol. Äther hergestellten Lösung von 10 g Acetanhydrid zu einer Aufschwemmung von Phenylacetylennatrium (aus 10 g Phenylacetylen und 2,2 g Natrium) in absol. Äther (N.). — Süß und zugleich stechend riechendes Öl. Kp_{22}: 130—130,5° (N.). Kp_{14}: 115—117° (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 312). — Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht Benzoylaceton (N.). Beim Behandeln von Acetylphenylacetylen in äther. Lösung mit Jod erhält man ein aus Äther, Alkohol oder Ligroin in wasserhellen, würfelähnlichen Krystallen anschießendes Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 102° (Dijodid?) (N.). Beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat tritt Verharzung ein (N.). Beim Kochen mit Kalilauge wird Acetylphenylacetylen in Essigsäure und Phenylacetylen gespalten (M., D., *C. r.* **130**, 1259; *Bl.* [3] **25**, 418). Acetylphenylacetylen liefert mit Hydroxylamin 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (M., BRACHIN, *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 344). Bei der Einw. von Hydrazin entsteht 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (M., B., *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 172).

2. *2-Oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2)* $C_{10}H_8O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH=CH\end{matrix}$.

1.1-Dichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_6OCl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CH=CH\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Naphthol oder 1-Chlor-2-oxy-naphthalin in Eisessig oder Chloroform (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3384, 3540). — Dicker gelber Sirup. — Anilin erzeugt in alkoh. Lösung das 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604), in essigsaurer Lösung das 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874); Phenylhydrazin erzeugt in essigsaurer Lösung 1-Chlor-2-benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2102) (Z., K., *B.* **21**, 3541).

1.1.3-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_5OCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CH=CCl\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Alkohol oder mit Essigsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3379, 3551). — *Darst.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte 10—12%ige Lösung von β-Naphthol in Chloroform oder Eisessig, bis die Lösung stark nach Chlor riecht und gießt dann in das gleiche Volumen Alkohol (Z., K., *B.* **21**, 3543). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **22**, 1034; *Z. Kr.* **17**, 232; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 380). F: 95—96° (Z., K., *B.* **21**, 3543). — Wird von verd. Alkalien in 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) umgewandelt; $SnCl_2$ oder schweflige Säure reduzieren zu 1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin (Z., K., *B.* **21**, 3544). Anilin erzeugt 1.3-Dichlor-2-oxy-4-anilino-naphthalin und 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604) (Z., K., *B.* **21**, 3545).

1.1.4-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_5OCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl=CH\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten der theoretischen Menge Chlor in eine Lösung von 1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin in der 10-fachen Menge Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3388, 3547). — Prismen (aus Ligroin). Rhombisch (JENSSEN, *B.* **22**, 1033; *Z. Kr.* **17**, 231). F: 86—87°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol (Z., K., *B.* **21**, 3547). — Wird von $SnCl_2$ zu 1.4-Dichlor-2-oxy-naphthalin reduziert; Alkalien erzeugen 2-Oxy-naphthochinon-(1.4); mit Anilin entsteht in alkoh. Lösung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1604), in essigsaurer Lösung 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) (Z., K. *B.* **21**, 3548). Verhalten gegen Chlor und Hydroxylamin: Z., K., *B.* **21**, 3548.

1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{10}H_4OCl_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl=CCl\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Suspension von 1 Tl. 1.3.4-Trichlor-2-oxy-naphthalin in 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3379, 3548). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 96—97° (Z., K., *B.* **21**, 3549). — Löst sich in konz. Kalilauge unter Bildung von 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1087) (Z., K., *B.* **21**, 3549). Alkohol. Kali erzeugt 3-Chlor-4-äthoxy-1.2-dioxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 778), Sodalösung wirkt langsam ein unter Bildung von 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Z., K., *B.* **21**, 3550).

Verbindung von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) mit 1.1.3.3.4.4-Hexachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{20}H_8O_2Cl_{10} = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl=CCl\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl_2-CCl_2\end{matrix}$. *B.* Aus den Komponenten, gelöst in Äther-Benzin (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1027, 1032). Beim Übersättigen einer Lösung von 1.4-Dichlor-

2-oxy-naphthalin oder 1.1.4-Trichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) in Essigsäure mit Chlor (Z., K.). — Rhombisch bipyramidal (JENSSEN, *B.* **22**, 1032; *Z. Kr.* **17**, 238; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 382). F: 86—87° (Z., K.).

3. ***1-Oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2)*** und ***1-Oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4)*** $C_{10}H_8O = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CH_2\\ CH=CH\end{array}$ und $C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CH\\ CH_2-CH\end{array}$.

2.2.4-Trichlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) oder **2.4.4-Trichlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4)** $C_{10}H_5OCl_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl_2\\ CCl=CH\end{array}$ oder $C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl\\ CCl_2-CH\end{array}$. *B.* Man leitet unter guter Kühlung Chlor in eine 10%ige Lösung von α-Naphthol in Eisessig, bis die Lösung hell wird und etwas freies Chlor enthält (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1037). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin (Z., K., *B.* **21**, 1038). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 225; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 378). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. — Wird von Na_2SO_3 oder $SnCl_2$ zu 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin reduziert (Z., K., *B.* 21, 1038). Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure in HCl und 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (Z., K., *B.* **21**, 1033, 1038). Mit Anilin entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. Nr. 1874) (Z., K., *B.* **21**, 1033, 1039).

2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) oder **2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4)** (F: 104—105°) $C_{10}H_4OCl_4 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl_2\\ CCl=CCl\end{array}$ oder $C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl\\ CCl_2-CCl\end{array}$. *B.* Entsteht neben dem bei 115,5° schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 1 Tl. 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin und 10 Tln. Eisessig und krystallisiert beim Stehen aus (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1040). — Krystalle. Monoklin prismatisch (JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 227; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 378). F: 104—105°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol oder heißer Essigsäure (Z., K., *B.* **21**, 1041). — Geht beim Kochen in alkoh. Lösung zum Teil in die isomere Verbindung über; gleichzeitig entsteht 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Z., K., *B.* **21**, 1041). Gibt beim Kochen mit verd. Alkohol oder verd. Essigsäure 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Z., K., *B.* **21**, 1032, 1042). Beim Erwärmen mit verd. alkoh. Kali bildet sich 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) (Z., K., *B.* **21**, 1042). Mit konz. wäßr. Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol entsteht 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1087) (Z., K., *B.* **21**, 1033, 1042). Beim Eintröpfeln konz. wäßr. Kalilauge in eine warme absol.-alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\ C(O\cdot C_2H_5)=CCl\end{array}$ (Z., K., *B.* **21**, 1042). Wird von $SnCl_2$ oder Na_2SO_3 zu 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin reduziert (Z., K., *B.* **21**, 1043). Beim Erhitzen mit Braunstein und konz. Salzsäure auf 140—150° entsteht 2.2.3.3.4.4-Hexachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., K., *B.* **21**, 1046). Alkoh. Anilin erzeugt 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) (Z., K., *B.* **21**, 1032, 1043).

2.2.3.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) oder **2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.4)** (F: 115,5°) $C_{10}H_4OCl_4 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl_2\\ CCl=CCl\end{array}$ oder $C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CCl\\ CCl_2-CCl\end{array}$. *B.* Entsteht neben dem Isomeren (s. o.) beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein Gemisch von 1 Tl. 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin und befindet sich in der Mutterlauge des Isomeren (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1040). Entsteht auch beim Versetzen einer Suspension von 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in absol. Alkohol mit alkoh. Kalilauge (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1041; MARCKWALD, *Ph. Ch.* **30**, 143). Aus dem Isomeren beim Kochen mit Alkohol; dabei entsteht gleichzeitig 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Z., K., *B.* **21**, 1041). — Krystalle (aus Äther). F: 115,5° (M.). Wird im Licht amethystfarben (Z., K., *B.* **21**, 1041) und entfärbt sich im Dunkeln wieder (M.; vgl. auch STOBBE, *A.* **359**, 37). Bei etwa 1-stdg. Erhitzen auf 100° werden die durchsichtigen Krystalle der Verbindung undurchsichtig; es ist eine labile Modifikation entstanden, welche auch nach dem Pulvern unempfindlich gegen Licht ist, aber beim Umkrystallisieren aus Äther wieder in die lichtempfindliche Modifikation übergeht (M.). — Das chemische Verhalten ist gleich dem des Isomeren vom Schmelzpunkt 104—105° (s. o.) (Z., *B.* **21**, 1042).

4. ***2-Oxo-1-methylen-hydrinden, 1-Methylen-indanon-(2)*** $C_{10}H_8O = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:CH_2)\\ CH_2\end{array}>CO$.

3.3-Dichlor-5-brom-2-oxo-1-methylen-hydrinden $C_{10}H_5OCl_2Br$ = $C_6H_3Br<\underset{CCl_2}{\overset{C(:CH_2)}{}}>CO$. *B.* Aus 3.3-Dichlor-5-brom-1-methoxy-2-oxo-1-methyl-hydrinden mit 5 Tln. Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, neben 3.3-Dichlor-5-brom-1-acetoxy-2-oxo-1-methyl-hydrinden (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3388). — Schwach gelbe Prismen (aus Benzol-Benzin). F: 200°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin, Petroläther. — Beständig gegen verd. Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und unter Zersetzung.

3. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[pentin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-pentin, Propionyl-phenylacetylen*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionylchlorid und Phenylacetylennatrium in absol. Äther (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 345; **33**, 134; B., *Bl.* [3] **35**, 1176). — F: 8—10°; Kp_{16}: 137—138°; D_0^{23}: 1,0043 (M., B., *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 346). — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 3-Äthyl-5-phenyl-isoxazol (M., B., *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 345). Kondensiert sich leicht mit Natriumäthylat zu α-Äthoxy-β-propionyl-styrol; mit Guajacolnatrium erhält man analog α-[2-Methoxy-phenyl]-β-propionyl-styrol (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 137, 141). Bildet mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther die Verbindung $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot O\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$, die bei der Zersetzung mit verd. Essigsäure den nicht isolierten tertiären Alkohol $C_6H_5\cdot C:C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$ liefert, welcher bei der Destillation in Wasser und [α-Ätho-vinyl]-phenyl-acetylen (Bd. V, S. 568) zerfällt (B., *Bl.* [3] **35**, 1177).

2. ***1⁵-Oxo-1-[pentadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-pentadien, β-Cinnamenyl-acrolein, β-Styryl-acrolein*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$.

2-Nitro-1⁵-oxo-1-[pentadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, o-Nitro-β-cinnamenyl-acroleïn $C_{11}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6%iger Natronlauge in ein gekühltes Gemisch aus 1 Tl. o-Nitro-zimtaldehyd und 7—8 Tln. Acetaldehyd (EINHORN, *B.* **17**, 2026). — Schwefelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153°.

3. ***1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3)*** $C_{11}H_{10}O = \begin{matrix} OC\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Methyl-5-phenyl-furan (Syst. No. 2368) beim mehrstündigen Erwärmen von Phenacylaceton (Syst. No. 672) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (PAAL, *B.* **17**, 916, 2757; vgl. BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1927). Aus α-Phenacyl-acetessigester beim Kochen mit 2%iger Natronlauge (B., MENZ, *B.* **41**, 194). Neben der Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot HC-CO \\ HC=C\cdot C_6H_5 \end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3222) beim Kochen der Verbindung $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1317) mit 2%iger Natronlauge (B., F., *B.* **39**, 3881). Beim Erhitzen von Acetonyl-benzoyl-essigester (Syst. No. 1317) mit 2%iger Natronlauge zum Sieden (B., F., *B.* **39**, 1924). Aus Phenacylaceton (Syst. No. 672) durch Kochen mit 2%iger Natronlauge (B., M., *B.* **41**, 195). Neben 2-Methyl-5-phenyl-furan beim Kochen von Phenuvinsäure $O<\begin{matrix} C(CH_3)=CH \\ C(C_6H_5)=C\cdot CO_2H \end{matrix}$ mit konz. Salzsäure (B., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (PAAL, *B.* **17**, 916), 83—84° (B., F., *B.* **39**, 1924). Kp_{10}: ca. 173° (B., M.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methylalkohol und Äthylalkohol, schwerer in Äther, noch weniger in CS_2, Benzol, Ligroin und heißem Wasser (B., M.). Ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig (P.; B., M.). Wird aus der farblosen Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unverändert ausgefällt (B., M.). — Wird durch Zinkstaub und alkoh. Kalilauge zu 1.1'-Dioxy-3.3'-diphenyl-di-[cyclopenten-(2)-yl-(1)] (Bd. VI, S. 1048) reduziert (B., M.). Bei der Reduktion durch Natrium in feuchtem Äther entsteht 1-Phenyl-cyclopentanol-(3) (Bd. VI, S. 582) (B., M.). Kondensiert sich in Alkohol durch wenig Natronlauge zu 1-Phenyl-3-[3-phenyl-cyclopenten-(2)-yliden]-cyclopenten-(5)-on-(4) (Syst. No. 658) (B., M.). Mit Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge entsteht 1-Phenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-on-(4) (Syst. No. 656) (B., M.). Analog der Reaktion mit Benzaldehyd verläuft auch die mit Salicylaldehyd und p-Dimethylamino-benzaldehyd (B., M.).

$C_{11}H_{10}O + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) in trocknem Äther (B., M., *B.* **41**, 196). Hellrote Krystalle. Sintert im zugeschmolzenen Röhrchen von 62° an und schmilzt bei 68—69° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Läßt sich unter Luftabschluß aufbewahren; bei Luftzutritt, beim Erhitzen, bei längerem Liegen im Vakuum wird HCl allmählich abgespalten; momentan wird diese Zersetzung durch Wasser oder Alkohol hervorgerufen. — $2C_{11}H_{10}O + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen.

Färbt sich dunkel von 120° ab und schmilzt bei 130—131° unter Zersetzung (B., M.). — $C_{11}H_{10}O + HgCl_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; aus der Lösung scheidet sich nach wenigen Augenblicken 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) aus (B., M.). — $C_{11}H_{10}O + FeCl_3 + (C_2H_5)_2O$ (?). Rubinrote, metallisch glänzende Nadeln. Verändert sich selbst im Exsiccator schnell; wird durch Wasser momentan zerlegt (B., M.). — $2\,C_{11}H_{10}O + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 145° unter Aufblähen (B., M.).

Oxim $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_5H_5{:}N \cdot OH$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147°.

Semicarbazon $C_{12}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot C_5H_5{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) sowie aus Phenacylaceton durch salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 199). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Färbt sich von 210° ab dunkel und schmilzt bei 234° unter Zersetzung.

4. ***2-Oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O = C_6H_4 \langle {CH(CH_3)-CO \atop CH{=\!=}CH} \rangle$.

1-Chlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{11}H_9OCl = C_6H_4 \langle {CCl(CH_3)-CO \atop CH{=\!=}CH} \rangle$. *B.* Beim langsamen Einleiten von Chlor in eine durch Eis gekühlte Lösung von 2-Oxy-1-methyl-naphthalin in Eisessig und wenig Wasser (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **41**, 2618). — Fast farbloses Öl. Besitzt den charakteristischen Geruch der Ketochloride. — Unlöslich in wäßr. Alkalien; zersetzt sich beim Erwärmen damit unter Braunfärbung und Verharzung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die rasch über Grün in Braun übergeht. Zersetzt sich beim Erhitzen selbst im Vakuum. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2-Oxy-1-methyl-naphthalin zurück. Bei der erschöpfenden Chlorierung erhält man 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4). Gibt beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig 1-Acetoxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 750).

1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{11}H_8OCl_2 = C_6H_4 \langle {CCl(CH_3)-CO \atop CH{=\!=}CCl} \rangle$. *B.* Durch Erwärmen von 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit einer wasserfreien Lösung von Kaliumacetat in Eisessig auf dem Wasserbade (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **41**, 2615, 2619). Durch Behandeln von 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin in Eisessig mit der berechneten Menge Chlor (F., H.). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliches Öl. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin. Bei der Chlorierung bis zur Sättigung entsteht 1.3.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4). Verhält sich konz. Schwefelsäure und Alkalien gegenüber wie das 1-Chlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2). Liefert bei der Umsetzung mit Silberacetat 3-Chlor-1-acetoxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 750).

1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{11}H_7OCl_3 = C_6H_4 \langle {CCl(CH_3)-CO \atop CCl{=\!=}CCl} \rangle$. *B.* Aus 1.3.3.4-Tetrachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) durch Behandeln mit Natriumacetat in Eisessiglösung (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **41**, 2622). Durch Einleiten von Chlor in 3.4-Dichlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin in Eisessiglösung bis zur Sättigung (F., H.). — Krystalle (aus Benzin-Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol, schwer in Benzin, Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen in Braun übergeht. — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür in der Wärme 3.4-Dichlor-2-oxy-1-methyl-naphthalin. Gibt bei mehrwöchigem Stehen der mit Chlor gesättigten Eisessiglösung und zeitweiligem Erneuern des verlorengegangenen Chlors 1.3.3.4.4-Pentachlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4). Wird durch Sodalösung und wäßr. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, beim Erwärmen tritt Verharzung ein. Liefert bei der Umsetzung mit Natriummethylat in Methylalkohol 3.4-Dichlor-1-methoxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), mit Silberacetat 3.4-Dichlor-1-acetoxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2).

1-Methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4 \langle {C(CH_3)(NO_2)-CO \atop CH{=\!=}CH} \rangle$ (NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$) s. Bd. VI, S. 665.

3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NCl$ s. Bd. VI, S. 665.

3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NCl_2$ s. Bd. VI, S. 666.

6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NBr$ s. Bd. VI, S. 666.

3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NBr_2$ s. Bd. VI, S. 667.

4. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[hexin-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-α-phenyl-α-hexin, Butyrylphenylacetylen*** $C_{12}H_{12}O = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Isoamylbutyrat mit Phenylacetylennatrium (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **134**, 46; *Bl.* [3] **27**, 379). Aus Butyrylchlorid und Phenylacetylennatrium (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 347; **33**, 133). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_9: 135—137° (M., D.); Kp_{18}: 148—150° (M., B., *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 347). D^0: 0,998 (M., D.); D_0^{23}: 0,9859 (M., B., *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 347). — Addiert in Gegenwart von Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. Wasser unter Bildung von Butyryl-benzoyl-methan (M., D.). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 3-Propyl-5-phenyl-isoxazol (M., B., *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 346). Kondensiert sich leicht mit Natriumäthylat zu α-Äthoxy-β-butyryl-styrol, mit Phenolnatrium zu α-Phenoxy-β-butyryl-styrol (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 134, 140). Bildet bei der Einw. von $C_2H_5\cdot MgBr$ in geringer Menge γ-Oxy-γ-äthyl-α-phenyl-α-hexin (Bd. VI, S. 591) (B., *Bl.* [3] **35**, 1178).

2. ***1⁵-Oxo-1-[hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-hexadien, Cinnamylidenaceton, Cinnamalaceton*** $C_{12}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt die Lösung von 8 Tln. reinem Aceton in 360 Tln. Wasser mit 4 Tln. Zimtaldehyd und 4 Tln. 10%iger Natronlauge, läßt 48 Stdn. stehen und krystallisiert dann das ausgeschiedene Produkt aus Äther um (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2321). — Platten (aus Äther). F: 68° (D., E.). Spurenweise löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (D., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief gelber Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet (D., E.). Absorptionsspektrum: BALY, SCHAEFER, *Soc.* **93**, 1809. — Verkohlt bei der Destillation im Vakuum (D., E.). Zerfällt beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung glatt in Chloroform und Cinnamalessigsäure (F: 166°) (Syst. No. 950) (D., E.). Gibt mit HCl ein farbiges unbeständiges Additionsprodukt (s. u.) (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 86). Zur Reaktion mit Mercaptanen vgl.: POSNER, *B.* **37**, 509; RUHEMANN, *Soc.* **87**, 462. Cinnamalaceton kondensiert sich mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge zu Benzal-cinnamal-aceton (SCHOLTZ, *B.* **29**, 614). Umsetzung mit Diphenylketen: STAUDINGER, *B.* **42**, 4255, 4257. Mit Natriummalonester entsteht 2-Styryl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1320) (VORLÄNDER, *A.* **294**, 298; V., GROEBEL, *A.* **345**, 208). Mit p-Toluolsulfinsäure entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 182).

Verbindung mit Chlorwasserstoff $C_{12}H_{12}O + HCl$. *B.* Aus Cinnamalaceton und HCl bei 18° (F., C., *G.* **38** II, 86). In Chloroform mit violettroter Farbe löslich. Wird von Wasser zersetzt.

Verbindung mit schwefliger Säure $C_{12}H_{14}O_4S$. *B.* Durch Addition von schwefliger Säure an Cinnamalaceton (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4052). In Form des Kaliumsalzes durch Einw. von Kaliumdisulfitlösung auf Cinnamalaceton in der Siedehitze (K., M.). — Gegen verd. Alkalicarbonat und gegen Säuren beständig. KOH scheidet nach wenigen Augenblicken Cinnamalaceton ab. Bei starkem Eindampfen der wäßr. Lösung tritt Zersetzung ein. — $KC_{12}H_{13}O_4S$. Nädelchen (aus Alkohol); leicht löslich in Wasser; färbt sich bei 150—160° gelb unter Zersetzung. — $Ba(C_{12}H_{13}O_4S)_2 + 8H_2O$. Krystalle, die bei 100° ca. 6—7 Mol. Krystallwasser verlieren; leicht löslich in Wasser.

Cinnamalacetoxim $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Cinnamalaceton, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1726). Bei 6-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 7,4 *g* Cinnamalaceton mit 12 *g* Natriumacetat und 5 *g* Hydroxylaminhydrochlorid am Rückflußkühler (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 456; *G.* **37** I, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (SCH.; C.). Leicht löslich in heißem Alkohol (SCH.). — Zerfällt bei der Destillation in 2-Methyl-6-phenyl-pyridin und Wasser (SCH.).

Acetylderivat $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Cinnamalacetoxim mit Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1727). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°.

Cinnamalaceton-semicarbazon $C_{13}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cinnamalaceton und Semicarbazid (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4381). — Gelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

2-Nitro-1⁵-oxo-1-[hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-[2-nitro-phenyl]-α.γ-hexadien, o-Nitro-cinnamalaceton $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu der Lösung von 5 Tln. o-Nitro-zimtaldehyd in 170 Tln. absol. Alkohol 30 Tle. Wasser, dann 10 Tle. reines Aceton und hierauf so lange 2%ige Natronlauge, bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt, läßt 3—4 Stdn. stehen, filtriert dann den gebildeten Niederschlag ab und

wäscht ihn mit Alkohol aus; das alkal. Filtrat fällt man mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus absol. Alkohol um (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2327). — Nadeln. F: 73,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Zerfällt beim Eintragen in eine warme Natriumhypochloritlösung in Chloroform und o-Nitro-cinnamalessigsäure.

4-Nitro-1⁵-oxo-1-[hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-hexadien, p-Nitro-cinnamalaceton $C_{12}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2%iger Natronlauge in ein Gemisch aus 5 g p-Nitro-zimtaldehyd, 80 g absol. Alkohol, 15 g Wasser und 10 g Aceton bis zur bleibenden alkal. Reaktion; nach 12 Stdn. filtriert man den Niederschlag ab, trägt das Filtrat in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ein, und wäscht den nun gebildeten Niederschlag mit verd. Sodalösung (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 353). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Beim Eintragen einer absol.-alkoh. Lösung des p-Nitro-cinnamalacetons in eine siedend heiße konz. Natriumhypochloritlösung erhält man p-Nitro-cinnamalessigsäure.

3. ***1-Benzyliden-cyclopentanon-(2), 1-Benzal-cyclopentanon-(2)*** $C_{12}H_{12}O = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) beim Versetzen einer alkoh. Lösung aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2—3 Mol.-Gew. Cyclopentanon mit Alkalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1838). — Krystalle. F: 68°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser.

4. ***2-Oxo-1.4-dimethyl-naphthalin-dihydrid-(1.2)*** $C_{12}H_{12}O = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CH(CH_3)-CO \\ C(CH_3)=\!=CH \end{matrix}$.

1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinitrol $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} C(CH_3)(NO_2)-CO \\ C(CH_3)=\!=CH \end{matrix}$ (NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O \cdot NO$) s. Bd. VI, S. 669.

5. ***1-Oxo-2-isopropyliden-hydrinden, 2-Isopropyliden-indanon-(1)*** $C_{12}H_{12}O = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \!>\! C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrindon-(1) mit Aceton und etwas alkoh. Kali (KIPPING, *Soc.* **65**, 500). — Prismen (aus kaltem Methylalkohol). F: 102° bis 103°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in siedendem Wasser.

5. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O$.

1. ***1⁵-Oxo-1-[heptadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-heptadien*** $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen eines unter Abkühlen bereiteten Gemisches aus 10 Tln. Zimtaldehyd, 10 Tln. Methyläthylketon und 4 Tln. gesättigter Natriumäthylatlösung (SCHOLTZ, *B.* **29**, 614). — Körnig-krystallinisch. F: 108° bis 110°.

Oxim $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Keton (s. o.), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in alkoh. Lösung beim Stehen (SCH., *B.* **29**, 614). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

2. ***1⁵-Oxo-1-[1²-metho-hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, ε-Oxo-β-methyl-α-phenyl-α.γ-hexadien*** $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methylzimtaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verd. Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1936). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

Oxim $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (SCH., *B.* **32**, 1937). — Liefert bei der trocknen Destillation 2.5-Dimethyl-6-phenylpyridin.

3. ***1³-Oxo-1-[1⁵-metho-hexadien-(1¹.1⁴)-yl]-benzol, γ-Oxo-ε-methyl-α-phenyl-α.δ-hexadien*** $C_{13}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch äquivalenter Mengen Benzaldehyd und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 351). — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 178—179°.

4. ***1-Benzyliden-cyclohexanon-(2), 1-Benzal-cyclohexanon-(2)*** $C_{13}H_{14}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_5$. F: 53°; siedet im Vakuum bei ca. 180°; leicht löslich in Alkohol (WALLACH, *B.* **40**, 71). — Liefert mit Hydroxylamin eine in Nadeln krystallisierende und bei 104° schmelzende Verbindung (W.).

5. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(x)-on-(x)*** $C_{13}H_{14}O$ = $(CH_3)(C_6H_5)C_6H_6O$. *B.* Man erwärmt das Nitrosochlorid des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexens-(2 oder 3) (Bd. V, S. 525) mit Natriummethylat und zersetzt das entstandene Oxim mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *C.* **1905 II**, 676). — F: 41—44°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt bei der Oxydation viel Benzoesäure, aber keine phenylierte Fettsäure.

Oxim $C_{13}H_{15}ON = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel (W., *C.* **1905 II**, 676). — Wurde in zwei Formen vom Schmelzpunkt 145—149° und 102—106° erhalten.

Semicarbazon $C_{14}H_{17}ON_3 = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 177—180° (W., *C.* **1905 II**, 676).

6. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{13}H_{14}O$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (Syst. No. 801) mit verd. Kalilauge (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 84; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94). Aus den beiden Modifikationen des Benzal-bis-acetylacetons (?) vom Schmelzpunkt 91—92° und 182—183°, sowie aus ihrem Anhydrid $C_{17}H_{18}O_3$ (Syst. No. 718) durch Einw. von verd. Natronlauge (SCHIFF, *A.* **309**, 217; *G.* **30** I, 211). Aus dem durch Kondensation von Acetessigester mit Benzalaceton erhältlichen Ester $C_{18}H_{22}O_5$ (F: 156°) (Syst. No. 1341) durch Kochen mit verd. Kalilauge (K., W., *A.* **281**, 86) oder verd. Schwefelsäure (K., *B.* **36**, 2153). Beim Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 10%iger Kalilauge (K., W., *A.* **281**, 86; vgl. R., E., *A.* **323**, 92). Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1342) beim Kochen mit Kalilauge oder durch Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (K., W., *A.* **281**, 85). Aus der Verbindung $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2)(HO)C<\begin{smallmatrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)-CO\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)-CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1501) durch sukzessive Behandlung mit Natriumäthylat und mit Kalilauge (K., *A.* **288**, 352; vgl. R., E., *A.* **323**, 94). Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin (Syst. No. 3223) oder aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3366) durch Kochen mit 50%iger Natronlauge (K., RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1031, 1032). — *Darst.* Man erwärmt 50 g der Verbindung $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2)(HO)C<\begin{smallmatrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)-CO\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)-CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit der Lösung von 20 g Natrium in 240 g Alkohol 1 Stde. lang auf dem Wasserbade, versetzt mit 200 g 10%iger Kalilauge, destilliert den Alkohol ab und kocht den Rückstand 2 Stdn. lang; man äthert das Reaktionsprodukt aus, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum (K., *A.* **288**, 352). Man erhitzt 30 g 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester mit 180 ccm 10%iger Kalilauge 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet mit $CaCl_2$ und destilliert im Vakuum (K., W., *A.* **281**, 85; K., FRIES, *B.* **35**, 393). — F: 35—36° (K., W.). Kp_{30}: 202° bis 202,5°; sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Ligroin (K., W., *A.* **281**, 84). — Geht durch Kochen mit 70%iger Natronlauge in dimeres 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (s. u.) über (K., REINECKE, *B.* **32**, 425). Liefert mit Hydroxylamin zwei Oxime (S. 393) (K., GOLDSMITH, *B.* **31**, 2468). Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ violett gefärbt (RABE, *B.* **40**, 2484 Anm. 4).

Verbindung von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit schwefliger Säure $C_{13}H_{16}O_4S$. *B.* Durch Einw. von wäßr. schwefliger Säure auf 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **37**, 4041). — $Ba(C_{13}H_{15}O_4S)_2$. Prismen (aus Wasser).

Dimeres 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{26}H_{28}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\text{=====}CH\\CH(C_6H_5)-CH_2\end{smallmatrix}>C(OH)-HC<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)-CH_2\\CO\text{———}CH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) oder von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 70%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Oxim aus dimerem 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{26}H_{29}O_2N$ oder $C_{26}H_{27}ON$. Krystalle (aus Alkohol). F: 207°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (K., R., *B.* **32**, 426).

Phenylhydrazinderivat aus dimerem 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{32}H_{34}ON_2$ oder $C_{32}H_{32}N_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 250—251°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (K., R., *B.* **32**, 427).

Oxime des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-ons-(5) $C_{13}H_{15}ON = C_{13}H_{14}{:}N \cdot OH$.
a) Niedriger schmelzende Form. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung neben der höher schmelzenden Form (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *B.* **31**, 2467, 2468). Trennung von der höher schmelzenden Form durch Auskochen des Gemisches mit Ligroin, welches mit 5—10% Alkohol versetzt ist: K., G.— Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115° (K., WERNER, *A.* **281**, 85). Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ (K., W.). Leichter löslich in Alkohol, Ligroin und Äther als das höher schmelzende Oxim (K., G.). — Läßt sich durch Lösen in Eisessig und Verdunsten des Lösungsmittels bei nicht zu hoher Temperatur in das höher schmelzende Oxim umlagern (K., G.). Gibt beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol dieselbe Base $C_{13}H_{17}N$ oder $C_{13}H_{19}N$ (Kp_{20}: 165°, Schmelzpunkt des salzsauren Salzes 235°) wie das höher schmelzende Oxim (K., G.).

b) Höher schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) in natriumcarbonathaltiger alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *B.* **31**, 2467). — Krystalle (aus Eisessig). Tetragonal (G., bei K., G.). F: 151°. — Wird durch Sublimation in das niedriger schmelzende Oxim umgelagert. Reduktion mit Natrium und Alkohol s. o.

Semicarbazone des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-ons-(5) $C_{14}H_{17}ON_3 = C_{13}H_{14}{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Höher schmelzende Form. *B.* Neben der niedriger schmelzenden Form bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat; die Trennung der beiden Formen wird durch siedenden Alkohol erreicht (KNOEVENAGEL, GOLDSMITH, *B.* **31**, 2474). — F: 199—200°.

b) Niedriger schmelzende Form. *B.* s. o. bei der höher schmelzenden Form. — F: 170—171°; leichter löslich in siedendem Alkohol als die höher schmelzende Form (K., G., *B.* **31**, 2474).

1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{13}H_{13}OCl = H_2C<\begin{matrix} CH(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \\ CO \text{———} CH \end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) durch Kochen mit der 10-fachen Menge 10%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 255). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°. Kp_{12}: 205—206°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Ligroin. — Gibt in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin beim 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade in Gegenwart von Sodalösung das Oxim (s. u.), mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin bei längerem Erwärmen die Verbindung $C_6H_4Cl \cdot HC<\begin{matrix} CH_2 - C{=}N \cdot OH \\ CH_2 - C(CH_3) \cdot NH \cdot OH \end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 1938).

Oxim $C_{13}H_{14}ONCl = C_{13}H_{13}Cl{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. des 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5) in Gegenwart von Soda (K., *A.* **303**, 256). — Nadeln. F: 154°. Leicht löslich in Äther.

1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{13}H_{13}O_3N = H_2C<\begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \\ CO \text{———} CH \end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit ca. 40%iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 234). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

Oxim $C_{13}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_{13}{:}N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°; leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin und Äther (K., *A.* **303**, 234).

1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{13}H_{13}O_3N = H_2C<\begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \\ CO \text{———} CH \end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 40%iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 238). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Äther.

Oxim $C_{13}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_{13}:N \cdot OH$. Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179° bis 180° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (K., *A.* **303**, 239).

7. ***1-Methyl-3-benzyliden-cyclopentanon-(2), 1-Methyl-3-benzal-cyclopentanon-(2)*** $C_{13}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C—CO \\ H_2C—CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclopentanon-(2) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (Speranski, Ж. **34**, 14; *C.* **1902** I, 1221; vgl. auch Wallach, *C.* **1908** I, 639). — Nadeln (aus Äther-Petroläther). F: 123—124° (S.). Leicht löslich in Äther, weniger in Essigester (S.).

6. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O$

1. ***1¹-Oxo-1-[octin-(1²)-yl]-benzol, α-Oxo-α-phenyl-β-octin*** $C_{14}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C\vdots C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Pentylacetylens (Bd. I, S. 256) und Benzoylchlorid (Moureu, Delange, *C. r.* **131**, 712; *Bl.* [3] **25**, 306). — F: —5°; Kp_{19}: 177—179° (M., D., *C. r.* **131**, 712; *Bl.* [3] **25**, 306). — Bei Einw. von verd. Schwefelsäure entsteht Caproylbenzoylmethan (M., D., *C. r.* **131**, 712; *Bl.* [3] **25**, 307). Gibt beim Kochen mit wäßr. 10%iger Kalilauge Heptanon-(2), Acetophenon, n-Capronsäure und Benzoesäure (M., D., *C. r.* **131**, 802; *Bl.* [3] **25**, 424). Liefert mit schwefelsaurem Hydrazin und Natriumacetat in verd. alkoh. Lösung Amyl-phenyl-pyrazol (M., Brachin, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 171). Mit Semicarbazid entstehen Amyl-phenyl-pyrazol und Hydrazodicarbonamid (M., D., *Bl.* [3] **25**, 307).

2. ***1-Methyl-4-benzyliden-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:C<\begin{matrix} CO—CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}>CH \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Tétry, *Bl.* [3] **27**, 304. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit alkoh. Natriumäthylat (Wallach, *B.* **29**, 1597; Tétry, *Bl.* [3] **27**, 303). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 59° (W., *B.* **29**, 1597), 60° (T.). Kp_{13}: 190—200° (W., *B.* **29**, 1597). $[\alpha]_D$: —152° (0,2688 g gelöst in 20 ccm Alkohol) (Haller, *C. r.* **136**, 1225). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung β-Methyl-adipinsäure und Benzoesäure (T.). Wird von Natrium und Alkohol zu 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanol-(3) reduziert (W., *B.* **29**, 2961). Bei der Reduktion mit 2%igem Natriumamalgam in alkoh. Lösung erhält man 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanon-(3) (T.). Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat zu einem Keton $C_{17}H_{20}O$ (S. 406) (W., *B.* **29**, 2960). Bei der Einw. von $C_2H_5 \cdot MgI$ in Äther entstehen 1-Methyl-4-[α-äthyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) (S. 381) und ein (nicht rein erhaltener) Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$; analog verläuft die Reaktion mit Propylmagnesiumjodid (de Béville, *C. r.* **144**, 1221).

Oxim $C_{14}H_{17}ON = (C_6H_5 \cdot CH:)(CH_3)C_6H_7:N \cdot OH$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (Wallach, *B.* **29**, 1597). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 3-Amino-1-methyl-4-benzyl-cyclohexan (W., *B.* **29**, 2961).

3. ***1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{14}H_{16}O = H_2C<\begin{matrix} CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ CO——CH \end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Neben β-p-Tolyl-glutarsäure durch Kochen von 20 g 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 20 g Kali in 180 g Wasser (Flürscheim, *B.* **34**, 790). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46°. Kp_{16}: 198—202°. Sehr leicht löslich.

Oxim $C_{14}H_{17}ON = (CH_3)(CH_3 \cdot C_6H_4)C_6H_6:N \cdot OH$. F: 125—126°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Alkohol und Benzol (F., *B.* **34**, 791).

4. ***1.1-Dimethyl-3-benzyliden-cyclopentanon-(2), 1.1-Dimethyl-3-benzal-cyclopentanon-(2)*** $C_{14}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C——CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2) in alkoh.-wäßr. Natronlauge (Blanc, *Bl.* [4] **3**, 781). — Prismen (aus Petroläther). F: 36°.

5. ***1.1-Dimethyl-3-benzyliden-cyclopentanon-(4), 1.1-Dimethyl-3-benzal-cyclopentanon-(4)*** $C_{14}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C—CH_2 \\ OC \cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$ oder ***1.1-Dimethyl-2-benzy-***

liden-cyclopentanon-(3), 1.1-Dimethyl-2-benzal-cyclopentanon-(3) $C_{14}H_{16}O$ = $\frac{OC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}{H_2C\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 111). — Gelbliche Krystalle (aus wenig Benzol oder Äther + Petroläther). F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

6. ***9-Oxo-anthracenoktahydrid, Hexahydroanthron*** $C_{14}H_{16}O$ = $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>C_6H_{10}$. *B.* Durch gemäßigte Oxydation von Oktahydroanthracen (Bd. V, S. 526) mit CrO_3 in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, neben Dihydro-oxanthranol (Bd. VI, S. 1027) (GODCHOT, *C. r.* **140**, 251; *Bl.* [4] **1**, 123, 709, 710; *A. ch.* [8] **12**, 496, 499). — Gelbliche Nadeln. F: 45,5°; Kp_{25}: 222—225°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure; schwer flüchtig mit Wasserdampf (G., *C. r.* **140**, 251; *Bl.* [4] **1**, 711; *A. ch.* [8] **12**, 499). — Ist luftbeständig; reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (G., *C. r.* **140**, 251; *Bl.* [4] **1**, 711; *A. ch.* [8] **12**, 500). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in siedender Eisessiglösung als Hauptprodukt Dihydro-oxanthranol neben etwas Anthrachinon; geht bei der Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° in Oktahydroanthracen über (G., *Bl.* [4] **1**, 711; *A. ch.* [8] **12**, 500). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol Oktahydroanthranol (Bd. VI, S. 591) (G., *C. r.* **142**, 1202; *Bl.* [4] **1**, 713; *A. ch.* [8] **12**, 502). Bildet mit Brom in Eisessig- oder CS_2-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Dibrom-hexahydroanthron (s. u.) (G., *C. r.* **140**, 252; *Bl.* [4] **1**, 715; *A. ch.* [8] **12**, 506). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (G., *Bl.* [4] **1**, 711; *A. ch.* [8] **12**, 500). Vereinigt sich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Alkali zu Verbindungen vom Typus $C_6H_4<{CO \atop C(:CH\cdot R)}>C_6H_{10}$; läßt sich durch die Organomagnesiumverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe in tertiäre Alkohole $C_6H_4<{C(OH)(R) \atop CH_2}>C_6H_{10}$ überführen, die jedoch sofort unter Austritt von Wasser in Arylhexahydroanthracene übergehen (G., *Bl.* [4] **1**, 123, 126; *A. ch.* [8] **12**, 511, 517). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot (G., *C. r.* **140**, 251; *Bl.* [4] **1**, 711; *A. ch.* [8] **12**, 500).

Oxim $C_{14}H_{17}ON = C_{14}H_{16}:N\cdot OH$. *B.* Aus Hexahydroanthron und essigsaurem Hydroxylamin in siedender verd.-alkoh. Lösung (GODCHOT, *C. r.* **141**, 1028; *Bl.* [4] **1**, 717; *A. ch.* [8] **12**, 508). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Ziemlich löslich in Äther, Ligroin, schwer in verd. Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 9-Amino-anthracenoktahydrid.

Semicarbazon $C_{15}H_{19}ON_3 = C_{14}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Hexahydroanthron und essigsaurem Semicarbazid in alkoh. Lösung beim Kochen (GODCHOT, *C. r.* **140**, 251; *Bl.* [4] **1**, 716; *A. ch.* [8] **12**, 507). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton.

10.10-Dibrom-9-oxo-anthracenoktahydrid, meso-Dibrom-hexahydroanthron $C_{14}H_{14}OBr_2 = C_6H_4<{CO \atop CBr_2}>C_6H_{10}$. *B.* Aus Hexahydroanthron und Brom in Eisessig- oder CS_2-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (GODCHOT, *C. r.* **140**, 252; *Bl.* [4] **1**, 715; *A. ch.* [8] **12**, 506). — Tafeln (aus Aceton). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Äther. — Wird von CrO_3 in Eisessiglösung in der Siedehitze zu Anthrachinon oxydiert, der größte Teil wird aber vollständig verbrannt. Bildet weder ein Oxim noch ein Semicarbazon.

7. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{18}O$.

1. ***1³-Oxo-1-[1¹-metho-octadien-(1¹.1⁶)-yl]-benzol, γ-Oxo-η-methyl-α-phenyl-α.ζ-octadien*** $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$ oder ***1²¹-Oxo-1-[1⁵-metho-1²-ätho-hexadien-(1¹.1⁴)-yl]-benzol, ε-Methyl-α-phenyl-β-acetyl-α.δ-hexadien*** $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$.

ζ-**Brom-γ-oxo-η-methyl-α-phenyl-α.ζ-octadien** $C_{15}H_{17}OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr:C(CH_3)_2$ oder **δ-Brom-ε-methyl-α-phenyl-β-acetyl-α.δ-hexadien** $C_{15}H_{17}OBr = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CBr:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6) (Bd. I, S. 743) und Benzaldehyd in Alkohol beim Stehen in Gegenwart von verd. Natronlauge (WALLACH, BLEMBEL, *A.* **319**, 93). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°.

2. ***1.1-Dimethyl-2 oder 4-benzyliden-cyclohexanon-(3), 1.1-Dimethyl-2 oder 4-benzal-cyclohexanon-(3)*** $C_{15}H_{18}O = H_2C<\begin{matrix}CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5\cdot CH:C<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) und Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge (BLANC, *Bl.* [4] **3**, 784). — Prismen (aus Petroläther). F: 56°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3. ***1.1.2-Trimethyl-4-benzyliden-cyclopentanon-(3), 1.1.2-Trimethyl-4-benzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{15}H_{18}O = \begin{matrix}OC—CH(CH_3)\\C_6H_5\cdot CH:C —— CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von verd. Natronlauge (NOYES, *B.* **32**, 2292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

4. ***1.1.2-Trimethyl-4-benzyliden-cyclopentanon-(5), 1.1.2-Trimethyl-4-benzal-cyclopentanon-(5)*** $C_{15}H_{18}O = \begin{matrix}H_2C—CH(CH_3)\\C_6H_5\cdot CH:C —— CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

a) Aktive Form. *B.* Durch Kondensation von aktivem 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5) (S. 26) mit Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. alkal. Lösung (BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **27**, 76). — Prismen. F: 34°.

b) Inaktive Form. *B.* Entsteht analog der aktiven Form (BLANC, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1143 Anm. 1). — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

8. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{20}O$.

1. ***ε-Oxo-β-isopropyl-η-phenyl-α.ζ-heptadien*** $C_{16}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH(CH_3)_2$ oder ***β-Isopropyl-ε-phenyl-δ-acetyl-α.δ-pentadien*** $C_{16}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CH(CH_3)_2$, ***Benzylidenthujaketon, Benzalthujaketon.*** *B.* Aus Thujaketon $C_9H_{16}O$ (Bd. I, S. 745), Benzaldehyd und Natriummethylat (WALLACH, *B.* **30**, 425). — Weiße Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

2. ***1.1.3-Trimethyl-4-benzal-cyclohexanon-(5)*** $C_{16}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CO —— CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ oder ***1.1.5-Trimethyl-2-benzal-cyclohexanon-(3)*** $C_{16}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix}CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\\CH(CH_3) —— CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$, ***Benzylidendihydroisophoron, Benzaldihydroisophoron.*** *B.* Aus Dihydroisophoron und Benzaldehyd in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 188 Anm.). — Lichtgelbes Öl. $Kp_{5,5}$: 159—160°.

3. ***1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5), 1-Methyl-3-p-cumyl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{16}H_{20}O = H_2C<\begin{matrix}CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\\CO —— CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit der 6-fachen Menge 10—12%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 243). — Krystalle. F: 27°. Kp_{17}: 210,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther; löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (K.). — Wird durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in dimeres 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) übergeführt (K., REINECKE, *B.* **32**, 427).

Dimeres 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{32}H_{40}O_2 = H_2C<\begin{matrix}C(CH_3) === CH\\CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot HC<\begin{matrix}CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\\CO —— CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) mit 70%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 427). — Krystalle (aus Ligroin). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-oxim-(5) $C_{16}H_{21}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]C_6H_6:N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 243). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Äther, Alkohol, Ligroin und Eisessig.

9. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzal-cyclohexanon-(3), 2-Benzal-p-menthanon-(3), 2-Benzyliden-menthon, 2-Benzal-menthon*** $C_{17}H_{22}O$ = $CH_3 \cdot HC<^{C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO}_{CH_2 \text{———} CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Die Strukturformel des 2-Benzal-menthons läßt 4 Reihen von Diastereoisomeren als möglich erscheinen, deren jede eine d-, eine l- und eine dl-Form umfassen würde. Über die sterischen Beziehungen der im folgenden unter a bis d aufgeführten 2-Benzal-menthone ist nichts Näheres bekannt; die öligen Präparate können sehr wohl Gemische von Stereoisomeren gewesen sein.

a) Aktives öliges l-Benzalmenthon $C_{17}H_{22}O$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf l-Menthol-natrium (Martine, *C. r.* **133**, 41; *A. ch.* [8] **3**, 54). Durch Einw. von Benzaldehyd auf die Natriumverbindung aus l-Menthon oder invertiertem Menthon (d-Isomenthon) (M., *C. r.* **133**, 42; *A. ch.* [8] **3**, 62). Aus Benzaldehyd und l-Menthon oder invertiertem Menthon mit Natriumäthylat (M., *A. ch.* [8] **3**, 65). Aus Benzaldehyd und Menthon in alkal. Lösung (Semmler, *B.* **37**, 234). — Öl. Kp_{10}: 184—185° (M., *A. ch.* [8] **3**, 58); Kp_{15}: 193° (S.). D: 1,0145 (S.). n_D: 1,549 (S.). Ist rechtsdrehend (M., *C. r.* **133**, 42). — Wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Benzyl-p-menthanol-(3) (Bd. VI, S. 585) reduziert (S.). Liefert mit Chlorwasserstoff in Petroläther linksdrehendes Hydrochlorbenzalmenthon (S. 381) (M., *A. ch.* [8] **3**, 69). Gibt mit Hydroxylamin Hydroxylaminobenzylmenthon (Syst. No. 1938) (S.).

b) Linksdrehendes 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 51°, $C_{17}H_{22}O$. *B.* Man erwärmt linksdrehendes Hydrochlorbenzalmenthon (S. 381) mit alkoh. Kalilauge auf höchstens 55° und trennt von dem gleichzeitig entstandenen stereoisomeren linksdrehenden 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 47° (s. u.) durch Krystallisation aus Methylalkohol (Martine, *A. ch.* [8] **3**, 71). — Tafeln. Monoklin sphenoidisch (?) (Herbette, *A. ch.* [8] **3**, 72; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 656). F: 51°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, CCl_4, Benzol, weniger in Alkohol und Methylalkohol. $[\alpha]_D$: —186° 6' (in Alkohol; 0,6 g in 10 ccm). — Geht mit der Zeit in öliges Benzalmenthon über (M., *A. ch.* [8] **3**, 80). Verdünnte kalte alkoh. Kalilauge ruft eine rasche Abnahme der Drehung und darauf Umwandlung in das ölige Benzalmenthon, heiße konz. alkoh. Kalilauge Spaltung in Menthon und Benzoesäure hervor (M., *A. ch.* [8] **3**, 79). Benzalmenthon liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung als neutrale Produkte Benzaldehyd und 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 87°, als saure Produkte akt. α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 725), Benzoesäure und eine Säure, die bei weiterer Oxydation durch Natriumhypobromit in α-Isopropyl-glutarsäure übergeht (M., *A. ch.* [8] **3**, 81). Geht bei der Behandlung mit HCl in Petrolätherlösung in linksdrehendes Hydrochlorbenzalmenthon (S. 381) über (M., *A. ch.* [8] **3**, 66). Mit Hydroxylamin entsteht Hydroxylamino-benzylmenthon (Syst. No. 1938) (M., *A. ch.* [8] **3**, 75, 78).

c) Linksdrehendes 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 47°, $C_{17}H_{22}O$. *B.* s. oben unter b. — Nadeln. F: 47°; leichter löslich als das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 51°; $[\alpha]_D$: —258° 5' (in Alkohol, 0,6 g in 10 ccm) (Martine, *A. ch.* [8] **3**, 73). — Geht allmählich in das ölige 2-Benzal-menthon über (M., *A. ch.* [8] **3**, 80). Verdünnte kalte alkoh. Kalilauge ruft eine rasche Abnahme des Drehungsvermögens und darauf Umwandlung in öliges 2-Benzalmenthon, heiße konz. alkoh. Kalilauge Spaltung in Menthon und Benzoesäure hervor (M., *A. ch.* [8] **3**, 79). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung die gleichen Produkte wie das 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 51°, mit der Abweichung, daß 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 71—72° entsteht (M., *A. ch.* [8] **3**, 107). Geht bei der Behandlung mit HCl in Petrolätherlösung in linksdrehendes Hydrochlorbenzalmenthon (S. 381) über (M., *A. ch.* [8] **3**, 66). Mit Hydroxylamin entsteht Hydroxylaminobenzylmenthon (Syst. No. 1938) (M., *A. ch.* [8] **3**, 78).

d) Inaktives öliges 2-Benzal-menthon $C_{17}H_{22}O$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von Menthon und Benzaldehyd und zerlegt das entstandene (aktive) Hydrochlorbenzalmenthon $C_{17}H_{23}OCl$ durch Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol am Rückflußkühler (Wallach, *B.* **29**, 1599; *A.* **305**, 262; vgl. Martine, *A. ch.* [8] **3**, 70). — Öl. Kp_{12}: 188—189° (W.). Optisch inaktiv (vgl. M., *A. ch.* [8] **3**, 70). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die gleichen Produkte wie das Benzalmenthon vom Schmelzpunkt 51°, nur zeigt das entstehende 2-Oxy-2-benzoyl-menthon den Schmelzpunkt 100° (M., *A. ch.* [8] **3**, 108). Verbindet sich mit HCl zu inaktivem Hydrochlorbenzalmenthon; analog verläuft die Reaktion mit HBr (W.). Mit Hydroxylamin entsteht Hydroxylaminobenzylmenthon (Syst. No. 1938) (M., *A. ch.* [8] **3**, 76).

2. ***1-Methyl-4-cuminyliden-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-cuminal-cyclohexanon-(3)*** $C_{17}H_{22}O$ = $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH:C<^{CO—CH_2}_{CH_2—CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cuminaldehyd in Gegenwart von Natrium-

methylat (HALLER, *C. r.* **136**, 1225). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58°. $[\alpha]_D$: —165° (0,3018 g gelöst in 20 ccm Alkohol).

3. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-benzal-cyclopentanon-(5), Benzylidenthujamenthon, Benzalthujamenthon*** $C_{17}H_{22}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC-CH(CH_3)$ / $C_6H_5\cdot CH:C$——CO $>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Thujamenthon und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **323**, 356). — Kp_{11}: 180—182°.

4. ***Benzylidendihydroisocampher, Benzaldihydroisocampher*** $C_{17}H_{22}O$. *B.* Zu einer gut abgekühlten Lösung äquivalenter Mengen von Dihydroisocampher (S. 47) und Benzaldehyd fügt man allmählich eine alkoh. Natriumäthylatlösung (RIMINI, *R. A. L.* [5] **91**, 162). — Weiße Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 217°.

5. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-benzyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Benzyltanaceton*** $C_{17}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Benzyltanacetylalkohol (Bd. VI, S. 592) mit CrO_3 in Eisessig (SEMMLER, *B.* **36**, 4370). — Kp_{15}: 180—181°. D^{20}: 0,996. n_D: 1,5203.

$OC-CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot HC-CH$——CH_2

Semicarbazon $C_{18}H_{25}ON_3 = C_{17}H_{22}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 195° (SEMMLER, *B.* **36**, 4370).

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzyl-campher*** $C_{17}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Wie sich aus der Vorbemerkung zu den Substitutionsprodukten des d-Camphers (S. 117) ergibt, sind zwei diastereoisomere Reihen von 3-Benzyl-camphern möglich, die als α-Benzyl-campher und α'-Benzyl-campher zu unterscheiden wären. Jede dieser Reihen würde 3 geometrisch gleiche, nur optisch verschiedene Formen — α-Benzyl-d-campher, -l-campher und -dl-campher einerseits und α'-Benzyl-d-campher, -l-campher und -dl-campher andererseits — umfassen. Bekannt sind von 3-Benzyl-camphern selbst nur 2 einer und derselben Reihe angehörende, enantiostereoisomere Formen (s. unter a und b). Die bromsubstituierten 3-Benzyl-campher, von denen der 3-Brom-3-benzyl-d-campher in den beiden diastereoisomeren Formen bekannt ist, lassen sich bezüglich der geometrischen Konfiguration bestimmten 3-Benzyl-camphern nicht zuordnen und sind deshalb unter c zusammengestellt worden.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C-CH——$CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

a) ***3-Benzyl-d-campher*** $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}<^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch 24-stdg. Erhitzen von d-Campher mit 1 Mol.-Gew. Natriumbenzylat in Benzylalkohol auf 220—225° in geschlossenem Rohr (HALLER, *C. r.* **112**, 1491). Aus d-Campher-natrium und Benzylchlorid (H.). Aus Benzal-d-campher in schwach saurer alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (H.). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (MINGUIN, *C. r.* **123**, 248; *Bl.* [3] **27**, 547; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 654). F: 51—52° (H.). Kp_{70}: 220° bis 225° (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (H.). Mol.-Vol. in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Mol.-Refr. und Dispersion in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006; H., BAUER, *C. r.* **146**, 721 Anm. $[\alpha]_D^{20}$: +144,01° (in Toluol, c = 6,8537) (H., MÜ., *C. r.* **129**, 1006). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol ein Gemisch von 3-Benzyl-borneol und 3-Benzyl-isoborneol (H., B., *C. r.* **142**, 678). Wird durch siedende alkoh. Kalilauge nicht verändert (H.). Behandelt man 3-Benzyl-d-campher mit Brom und das entstandene Produkt mit alkoh. Kali, so erhält man ein Gemisch von 3-[2-Brombenzal]-d-campher und 3-[4-Brom-benzal]-d-campher (H., MINGUIN, *C. r.* **133**, 82).

Oxim $C_{17}H_{23}ON = C_{17}H_{22}:N\cdot OH$. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von 3-Benzyl-d-campher mit Hydroxylamin-Zinkchlorid und etwas Alkohol (HALLER, *C. r.* **112**, 1493). — Prismen (aus Alkohol). F: 127—128°. Löslich in Äther, Benzol, Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

b) ***3-Benzyl-l-campher*** $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}<^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von l-Campher mit Natriumbenzylat auf 220—225° (HALLER, *C. r.* **112**, 1493). Durch Reduktion von 3-Benzal-l-campher mit Natriumamalgam (H.). — Krystalle. F: 50—52°.

c) Substitutionsprodukte von ***3-Benzyl-campher*** $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}<^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$, die sich bezüglich ihrer geometrischen Konfiguration bestimmten 3-Benzyl-camphern nicht zuordnen lassen.

3-Brom-3-benzyl-d-campher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen, wenn man eine Lösung von 40 g 3-Benzyl-d-campher in 100 g CS_2 mit 26 g Brom auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der HBr-Entwicklung erhitzt (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **133**, 80; **136**, 69).

a) Höher schmelzende Form. Prismen (aus Alkohol-Äther). Rhombisch (H., MI.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 647). F: 94—95° (H., MI.). D_0: 1,374 (MI., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). $[\alpha]_D$: +61° (in Alkohol) (H., MI.). — Durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt, sowie durch Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 3-Benzal-d-campher (H., MI.). Liefert bei der Reduktion mit Zink + Salzsäure in Alkohol 3-Benzyl-d-campher (H., MI.). Reagiert mit HBr bei 100° nicht (H., MI.). Durch Einw. von Brom und Behandeln des entstandenen Produkts mit alkoh. Kalilauge entsteht ein Gemisch von 3-[o-Brom-benzal]-d-campher und 3-[p-Brom-benzal]-d-campher (H., MI.).

β) Niedriger schmelzende Form. Bleibt bei Krystallisation der höher schmelzenden Form aus Alkohol-Äther in den Mutterlaugen (H., MI.). — Krystalle. F: 90—91°; $[\alpha]_D$: +20° (in Alkohol) (H., MI.). — Gibt beim Erhitzen, sowie mit alkoh. Kalilauge wie die diastereoisomere Verbindung 3-Benzal-d-campher (H., MI.).

3-Brom-3-benzyl-dl-campher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. (Racemische Modifikation der höher schmelzenden Form des 3-Brom-3-benzyl-camphers.) *B.* Durch Vereinigung der aktiven Komponenten (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). (Die vom l-Campher sich ableitende Komponente ist indessen nicht beschrieben. Redaktion dieses Handbuchs.) — Krystallform verschieden von derjenigen der aktiven Verbindung. F: 112°. D_0: 1,432. In Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwerer löslich als die aktive Verbindung.

3-[α-Brom-benzyl]-d-campher $C_{17}H_{21}OBr = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ CH\cdot CHBr\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch mehrwöchiges Stehen von 80 g 3-Benzal-d-campher mit 300 g einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1362). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 146°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D$: +53,3° (in Alkohol) (H., MI., *C. r.* **130**, 1362). — Durch Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 100°, mit alkoh. Kalilauge (H., MI., *C. r.* **130**, 1363), besser mit alkoh. Ammoniak (H., MI., *C. r.* **133**, 79), entstehen 1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) („Benzalcampholsäure") (Syst. No. 950) und 1.2.2-Trimethyl-3-[3²-phenyl-äthylol-(3²)]-cyclopentancarbonsäure-(1) („Phenyloxyhomocampholsäure") (Syst. No. 1086).

3-Brom-3-[α-brom-benzyl]-d-campher $C_{17}H_{20}OBr_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. Als solcher ist möglicherweise die Verbindung $C_{17}H_{20}OBr_2$ (S. 407, Zeile 12 v. u.) aufzufassen.

10. 1.7.7-Trimethyl-3-[3¹-phenyl-äthyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), sterisch dem d-Campher entsprechende Form, **3-[α-Phenäthyl]-d-campher** $C_{18}H_{24}O$, s. nebenst. Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus 3-Benzal-d-campher und Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 974). — Krystalle. F: 70—71°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Reagiert nicht mit Semicarbazid.

11. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{26}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3³-phenyl-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2),*** sterisch dem d-Campher entsprechende Form, ***3-[γ-Phenyl-propyl]-d-campher*** $C_{19}H_{26}O$, s. nebenst. Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Durch Reduktion von 3-Cinnamal-d-campher mit Natriumamalgam in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 114). — Flüssig. Kp_{11}: 200°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Mitteln. D_4^{20}: 1,0064. n_D^{20}: 1,5242. $[\alpha]_D^{20}$: +66,53° (in Chloroform, p = 10,19).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3¹-phenyl-propyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2),*** sterisch dem d-Campher entsprechende Form, ***3-[α-Äthyl-benzyl]-d-campher*** $C_{19}H_{26}O$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus 3-Benzal-

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

d-campher und Äthylmagnesiumbromid in äther. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 974). — Krystalle. F: 80°.

12. 1.7.7-Trimethyl-3-cuminyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), sterisch dem d-Campher entsprechende Form, **3-Cuminyl-d-campher** $C_{20}H_{28}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH———CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

B. Durch Behandeln von 3-Cuminal-d-campher mit Natriumamalgam (HALLER, *C. r.* **113**, 25; *B.* **24** Ref., 732). — Gelbliches Öl. Kp_{28}: 225—230 (H.). Mol.-Vol. in Toluol: H., MULLER, *C. r.* **130**, 222. Refraktion und Dispersion in Toluol: H., M., *C. r.* **129**, 1006. $[\alpha]_D^{20}$: +89,25° (in Toluol, c = 6,5058) (H., M., *C. r.* **129**, 1006).

13. 1¹-Oxo-1-[heptadecin-(1²)-yl]-benzol, Tetradecyl-benzoyl-acetylen $C_{23}H_{34}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C:C\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus Tetradecylpropiolsäure mit PCl_5 das Chlorid dar und kondensiert es mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3590). — Wachsartige Masse. Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 145°.

14. Oxo-Verbindungen $C_{30}H_{48}O$.

1. ***a-Amyron*** $C_{30}H_{48}O$. Zur Konstitution vgl. TSCHIRCH, SAAL, *Ar.* **242**, 361. — *B.* Durch Oxydation von α-Amyrin (Bd. VI, S. 593) mit CrO_3 in Eisessig (VESTERBERG, *B.* **24**, 3837). — Tafeln mit 1 Mol. H_2O (aus Eisessig-Alkohol). Schmilzt bei 125—130°; leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Eisessig und Benzol und in Petroläther, noch schwerer in Alkohol (V.).

Oxim $C_{30}H_{49}ON = C_{30}H_{48}:N\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 233—234° (Zers.) (V., *B.* **24**, 3837). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Petroläther.

2. ***β-Amyron*** $C_{30}H_{48}O$. Zur Konstitution vgl. TSCHIRCH, SAAL, *Ar.* **242**, 361. — *B.* Aus β-Amyrin (Bd. VI, S. 594) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (VESTERBERG, *B.* **24**, 3837). — Prismen. F: 178—180°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Ligroin, noch schwerer in Alkohol.

Oxim $C_{30}H_{49}ON = C_{30}H_{48}:N\cdot OH$. Blättchen (aus Benzol). F: 262—263° (Zers.) (V., *B.* **24**, 3838). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, ziemlich leicht in warmem Benzol.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O$.

1. ***1¹-Oxo-1-methyl-naphthalin, α-Naphthaldehyd*** $C_{11}H_8O = C_{10}H_7\cdot CHO$. *B.* Man suspendiert 2,8 g α-Naphthylcarbinol in verd. Schwefelsäure und trägt allmählich 1,75 g $K_2Cr_2O_7$ ein (BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 259). Aus α-Naphthylglyoxylsäure durch Kochen mit Anilin und Spaltung des so entstandenen Anils mit Schwefelsäure (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 303). Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Orthoameisensäuretriäthylester und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **138**, 701; *Bl.* [3] **31**, 587). Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Äthoxymethylenanilin und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 291,6° (korr.) (BA., L.); Kp_9: 150° (R.). — Oxydiert sich an der Luft zu α-Naphthoesäure (BA., L.). Reduziert Silbernitratlösung (BA., L.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (BA., L.). Rötet fuchsinschweflige Säure (BA., L.). Kondensiert sich mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ zu einer Base, welche durch Chloranil zu einem grünen Farbstoff oxydiert wird (BA., L.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_8O + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 94° (R.).

α-Naphthaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_{11}H_9O_4SNa = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Blättchen (BAMBERGER, LODTER, *B.* **21**, 259).

α-Naphthaldoxim $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda in verd. Alkohol (BRANDIS, *B.* **22**, 2151). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 98°. Schwer löslich in heißem Wasser.

α-Naphthaldazin $C_{22}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthaldehyd beim Kochen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in alkoh. Lösung (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 303). — Gelbe Nadeln. F: 152°.

2. ***2-Oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-methid-(1)*** $C_{11}H_8O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf in Eisessig gelöstes 2-Oxy-1-methyl-naphthalin (Fries, Hübner, *B.* **39**, 446). — Gelbe, meist warzenartig verwachsene Nädelchen (aus Benzin). F: 132°. Leicht löslich in Äther, Benzol, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, später brauner Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure das 2-Oxy-1-methyl-naphthalin quantitativ zurück. Geht durch mehrstündiges Kochen mit Alkoholen oder wäßr. Aceton in alkalilösliche Verbindungen über, während mit Eisessig, Essigsäurechlorid und -anhydrid alkaliunlösliche Produkte entstehen.

6-Brom-2-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.2), 6-Brom-naphthochinon-(1.2)-methid-(1) $C_{11}H_7OBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von Natriumnitrit auf 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin in Eisessig (Fries, Hübner, *B.* **39**, 451). — Gelbe schiefwinklige Täfelchen (aus Benzin). F: 144°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; unlöslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, später braun. — Wird von Zink und Salzsäure glatt zu 6-Brom-2-oxy-1-methyl-naphthalin reduziert. Beim Kochen mit Alkoholen oder wäßr. Aceton entstehen alkalilösliche Verbindungen, während sich mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid alkaliunlösliche Derivate bilden. Mit Acetylchlorid wird 6-Brom-2-acetoxy-1-chlormethyl-naphthalin erhalten.

3. ***2¹-Oxo-2-methyl-naphthalin, β-Naphthaldehyd*** $C_{11}H_8O = C_{10}H_7 \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von β-Menaphthylchlorid oder -bromid mit Bleinitratlösung (Schulze, *B.* **17**, 1530). Bei der Oxydation von β-Naphthylcarbinol mit Chromsäuregemisch (Bamberger, Boekmann, *B.* **20**, 1118). Durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β-naphthoesaurem Calcium (Battershall, *A.* **168**, 116). Aus rohem β-Naphthylglyoxylsäureäthylester (Syst. No. 1298) durch Verseifung, Erhitzen der Säure mit Anilin und Zersetzen des entstandenen Anils durch verd. Schwefelsäure (Rousset, *Bl.* [3] **17**, 305). Durch Einw. von β-Naphthylmagnesiumbromid auf Äthoxymethylenanilin und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (Monier-Williams, *Soc.* **89**, 275). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 60,5—61° (Bam., Bo.), 59,5° (Bat.), 59° (Sch.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (Bat.). Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (Bat.). — Wird von verd. Permanganatlösung zu β-Naphthoesäure oxydiert (Bat.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (Bam., Bo.). Gibt mit Salpeter in konz. Schwefelsäure ein Dinitroderivat (s. u.) (M., W.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (Bat.). Rötet fuchsinschweflige Säure (Bam., Bo.). Kondensiert sich mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ zu einer Base, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff bildet (Bam., Bo.).

β-Naphthaldehydschwefligsaures Natrium $C_{11}H_9O_4SNa = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. Weiße Platten. Schwer löslich in Disulfitlauge (Monier-Williams, *Soc.* **89**, 276).

Hydro-β-naphthamid $C_{33}H_{24}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:N \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen des β-Naphthaldehyds mit alkoh. Ammoniak (Battershall, *A.* **168**, 118). — Warzen. F: 146—150°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder auch bei längerem Kochen mit Alkohol in NH_3 und β-Naphthaldehyd.

β-Naphthaldazin $C_{22}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthaldehyd auf üblichem Wege (Monier-Williams, *Soc.* **89**, 276). Beim 5—6-stdg. Erhitzen von 3.5-Di-β-naphthyl-1.2.4-triazoldihydrid (Syst. No. 3818) mit Eisessig auf 150—160° (Pinner, *B.* **30**, 1886; *A.* **298**, 47). — Gelbe Nadeln. F: 232° (M.-W.), 162° (P.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Eisessig (P.).

β-Naphthaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{11}ON_3 = C_{10}H_7 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weiße Nadeln. F: 245°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (M.-W., *Soc.* **89**, 276).

x.x-Dinitro-β-naphthaldehyd $C_{11}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot CHO$. *B.* Aus β-Naphthaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Salpeter in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (M.-W., *Soc.* **89**, 277). — Weiße Nadeln (aus Xylol). F: 206,5°. Gibt mit Natronlauge und Aceton Dunkelrotfärbung.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-äthyl-naphthalin, α-Acetyl-naphthalin, Methyl-α-naphthylketon, α-Acetonaphthon*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-β-naphthylketon bei Einw. von Acetylchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von $AlCl_3$ in Ligroin (Pampel,

SCHMIDT, *B.* **19**, 2898) oder CS_2 (CLAUS, FEIST, *B.* **19**, 3180; CLAUS, TERSTEEGEN, *J. pr.* [2] **42**, 517; ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 59; vgl. MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **33**, 2561). Neben Methyl-β-naphthyl-keton beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus Naphthalin und Essigsäureanhydrid (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 334). Durch Schütteln von α-Naphthyl-acetylen mit konz. Schwefelsäure, der $^1/_3$ ihres Vol. Wasser zugefügt ist (LEROY, *Bl.* [3] **7**, 647). Bei längerem Kochen von β-Chlor-α-[naphthyl-(1)]-diäthyläther mit alkoh. Kalilauge (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4999). — *Darst.* Man gießt eine Lösung von 38 g Acetylchlorid in wenig CS_2 auf 67 g $AlCl_3$ und gibt zu dem entstandenen Additionsprodukt bei höchstens 15° 64 g Naphthalin hinzu (STOBBE, *A.* **380**, 95). Zur Trennung vom beigemengten Methyl-α-naphthyl-keton fällt man die alkoh. Lösung des Gemisches durch eine alkoh. Pikrinsäurelösung; hierbei scheidet sich nur die Pikrinsäureverbindung des Methyl-α-naphthyl-ketons aus (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 59; STOBBE). — Flüssig. Kp: 296—298° (ST.), 295—296° (ROUSSET); $Kp_{14,5}$: 167—173° (HOU., FÜ.); Kp_{12}: 166—167°; D^0: 1,1336 (ROUSSET). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln (ROUSSET). Wird von $KMnO_4$ in der Kälte zu α-Naphthylglyoxylsäure oxydiert, in der Wärme zu CO_2 und α-Naphthoesäure (CLAUS, FEIST). Wird von verd. Salpetersäure zu α-Naphthoesäure oxydiert (CLAUS, FEIST; ROUSSET). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck α-Naphthylacetamid $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (WILLGERODT, *B.* **20**, 2468; *J. pr.* [2] **80**, 183). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und fein verteiltem, bei 250° gewonnenem Nickel bei 180° α-Äthyl-naphthalin (DARZENS, ROST, *C. r.* **146**, 933). Kondensiert sich mit Chloressigester in Gegenwart von Natriumäthylat zum Methyl-naphthyl-(1)-glycidsäureäthylester $(CH_3)(C_{10}H_7)C\overset{}{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) (DARZENS, *C. r.* **145**, 1342). Liefert mit Bernsteinsäureester und Natriumäthylat γ-Methyl-γ-[naphthyl-(1)]-itaconestersäure $C_{10}H_7\cdot C(CH_3):C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (STOBBE). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht Dimethyl-α-naphthyl-carbinol (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 497). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_{10}O + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (ROUSSET), 117—118° (HOUBEN, FÜHRER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (STOBBE).

Oxim $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135° bis 136° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 60).

Semicarbazon $C_{13}H_{13}ON_3 = C_{10}H_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 232—233° (DARZENS, *C. r.* **145**, 1342).

2. ***1²-Oxo-1-äthyl-naphthalin, β-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-äthan, α-Naphthylacetaldehyd*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus α-Vinyl-naphthalin, Jod und überschüssigem HgO in wäßr. Äther durch HI-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Jodhydrin (TIFFENEAU, DANDEL, *C. r.* **147**, 679). — Kp_{13}: 163—166°. — Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd in alkal. Lösung α-Naphthylessigsäure. Bildet eine Disulfitverbindung. — Das Semicarbazon schmilzt bei 208°.

3. ***2¹-Oxo-2-äthyl-naphthalin, β-Acetyl-naphthalin, Methyl-β-naphthylketon, β-Acetonaphthon*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Naphthalin und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2, neben Methyl-α-naphthyl-keton (CLAUS, FEIST, *B.* **19**, 3180; C., TERSTEEGEN, *J. pr.* [2] **42**, 517; ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 61; vgl. MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2561). Aus Naphthalin und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$, neben Methyl-α-naphthyl-keton (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 334). Aus β-Naphthyl-acetylen und konz. Schwefelsäure, die mit $^1/_3$ ihres Vol. Wasser versetzt ist (LEROY, *Bl.* [3] **7**, 649). — *Darst.* Siehe Methyl-α-naphthyl-keton. — Nadeln (aus Ligroin). F: 53° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313), 51,5—52° (C., T.), 51,5° (STOBBE, *A.* **380**, 95). Kp: 300—301° (M., v. P.), 301—303° (C., T.); Kp_{11}: 171—172° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 61). — Gibt bei der Oxydation mit kalter verd. Permanganatlösung β-Naphthylglyoxylsäure (C., T.). Wird von verd. Salpetersäure zu β-Naphthoesäure oxydiert (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 61). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und fein verteiltem bei 250° gewonnenem Nickel bei 180° β-Äthyl-naphthalin (DARZENS, ROST, *C. r.* **146**, 934). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 220—225° im Rohr β-Naphthylacetamid $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188). Kondensiert sich mit Chloressigester in Gegenwart von Natriumäthylat zum Methyl-naphthyl-(2)-glycidsäureäthylester $(CH_3)(C_{10}H_7)C—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) (D., *C. r.* **145**, 1342). Liefert mit Bernsteinsäureester und Natriumäthylat γ-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-itaconestersäure $C_{10}H_7\cdot C(CH_3):C(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (ST.). Läßt sich durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und Destillation des in üblicher Weise isolierten Reaktionsproduktes im Vakuum in β-Isopropenylnaphthalin überführen (GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 498). — Verbindung mit Pikrinsäure, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 85° (ST.).

Oxim $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Krystalle. F: 145° (CLAUS, TERSTEEGEN, *J. pr.* [2] **42**, 518), 142—143° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 61).

Semicarbazon $C_{13}H_{13}ON_3 = C_{10}H_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 235—237° (DARZENS, *C. r.* **145**, 1343).

Dibrommethyl-β-naphthyl-keton, *ω.ω*-**Dibrom-β-acetonaphthon** $C_{12}H_8OBr_2 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-keton und Brom, gelöst in CS_2 (SCHWEITZER, *B.* **24**, 547). — Tafeln (aus CS_2). F: 101°.

4. Derivate von ***Acetonaphthon*** $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$, von denen unentschieden ist, ob sie von *α*- oder *β*-Acetonaphthon abzuleiten sind.

α-Brom-x-acetyl-naphthalin $C_{12}H_9OBr = C_{10}H_6Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus (30 g) α-Brom-naphthalin (gelöst in CS_2) mit (30 g) Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* **24**, 551). — Öl. Kp: 345—347°.

β-Brom-x-acetyl-naphthalin $C_{12}H_9OBr = C_{10}H_6Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-naphthalin, gelöst in CS_2, mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* **24**, 552). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. Sehr leicht löslich in CS_2, Eisessig, Benzol, leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***1-Benzyliden-cyclohexen-(3)-on-(2), 1-Benzal-cyclohexen-(3)-on-(2)*** $C_{13}H_{12}O = HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH\text{———}CO\end{smallmatrix}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-on-(3) mit Benzaldehyd in Alkohol (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 509). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 172—175°.

2. ***1¹-Oxo-1-propyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-propan, α-Propionyl-naphthalin, Äthyl-α-naphthyl-keton*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Äthyl-β-naphthyl-keton beim Eintröpfeln von Propionylchlorid in ein Gemisch aus Naphthalin, gelöst in CS_2, und $AlCl_3$; man trennt die beiden Körper zunächst durch Krystallisation aus Petroläther und dann durch Kochen ihrer alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure; beim Erkalten krystallisiert zunächst die Pikrinsäureverbindung des Äthyl-α-naphthyl-ketons (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 62). — Flüssig. Kp: 305—307°; Kp_8: 166—168° (R.). D^0: 1,1082 (R.). Wenig löslich in kaltem Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther und CS_2. — Wird von Salpetersäure zu α-Naphthoesäure oxydiert (R.). Bei der Reduktion mit rotem Phosphor, Jod und Wasser entsteht α-Propyl-naphthalin (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 28; *G.* **38** II, 570). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck β-[Naphthyl-(1)]-propionamid $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (WILLGERODT, *B.* **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183). — Verbindung mit Pikrinsäure. $C_{13}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (R.).

Oxim $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 57—58° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 63).

3. ***1²-Oxo-1-propyl-naphthalin, β-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-propan, Methyl-α-menaphthyl-keton, α-Naphthyl-aceton*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Isopropenyl-naphthalin, Jod und überschüssigem HgO in wäßr. Äther durch HI-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Jodhydrin (TIFFENEAU, DAUDEL, *C. r.* **147**, 679). — Das Semicarbazon bildet Krystalle (aus Benzol) und schmilzt bei 205°.

4. ***2¹-Oxo-2-propyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(2)]-propan, β-Propionyl-naphthalin, Äthyl-β-naphthyl-keton*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe Äthyl-α-naphthyl-keton. — F: 60° (ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 313). Kp: 312—314° (R., *Bl.* [3] **15**, 64). Wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther (R., *Bl.* [3] **15**, 64). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure β-Naphthoesäure (R., *Bl.* [3] **15**, 64). Bei der Reduktion mit rotem Phosphor, Jod und Wasser entsteht β-Propyl-naphthalin (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 29; *G.* **38** II, 570). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 250° bis 260° im Rohr β-[Naphthyl-(2)]-propionamid $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **80**, 188).

Oxim $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 64).

5. ***1²-Oxo-1-isopropyl-naphthalin, α-Oxo-β-[naphthyl-(1)]-propan, α-[Naphthyl-(1)]-propionaldehyd, Methyl-α-naphthyl-acetaldehyd*** $C_{13}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus α-Propenyl-naphthalin, Jod und überschüssigem HgO in wäßr. Äther durch HI-Abspaltung aus dem intermediär gebildeten Jodhydrin (TIFFENEAU, DAUDEL, *C. r.* **147**, 679). Aus Methyl-naphthyl-(1)-glycidsäureäthylester $(CH_3)(C_{10}H_7)C\underset{\diagdown O \diagup}{\text{———}}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Destillation der resultierenden

freien Säure im Vakuum (DARZENS, *C. r.* **145**, 1342). — Flüssigkeit von schwachem, etwas an Hydratropaaldehyd erinnerndem Geruch. Kp_4: 131—132° (DAR.); Kp_{14}: 170—171° (T., DAN.). D^0: 1,118 (T., DAN.). — Liefert bei der Oxydation mittels AgOH in alkal. Lösung Methyl-α-naphthyl-essigsäure (T., DAN.). Verbindet sich mit Disulfit (T., DAN.). — Das Semicarbazon schmilzt bei 209—210° (DAR.).

6. ***2²-Oxo-2-isopropyl-naphthalin, α-Oxo-β-[naphthyl-(2)]-propan, (α-[Naphthyl-(2)]-propionaldehyd, Methyl-β-naphthyl-acetaldehyd*** $C_{13}H_{12}O$ $= C_{10}H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Methyl-naphthyl-(2)-glycidsäureäthylester $(CH_3)(C_{10}H_7)C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Verseifung und Destillation der Säure im Vakuum (DARZENS, *C. r.* **145**, 1343). — F: 53°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 134—135°.

7. ***1¹-Oxo-1.2.6-trimethyl-naphthalin, 2.6-Dimethyl-naphthaldehyd-(1)*** $C_{13}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot CHO$.

x.x.x-Tribrom-1¹-oxo-1.2.6-trimethyl-naphthalin, x.x.x-Tribrom-2.6-dimethyl-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_9OBr_3 = (CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von x.x.x-Tribrom-1¹-oxy-1.2.6-trimethyl-naphthalin (Bd. VI, S. 669) in Essigsäure-Xylol mit CrO_3 (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2441). — Nadeln (aus Benzol). F: 200—204°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

1. ***1¹-Oxo-1-butyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(1)]-butan, α-Butyryl-naphthalin, Propyl-α-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Propyl-β-naphthyl-keton aus Naphthalin, gelöst in CS_2, und Butyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$. Man isoliert durch Ausfrieren einen Teil des Propyl-β-naphthyl-ketons und trennt die in der Mutterlauge enthaltenen Isomeren durch Darstellung der Pikrinsäureverbindungen in alkoh. Lösung; die des Propyl-β-naphthyl-ketons ist weniger löslich (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 65). — Gelbes Öl. Kp: 316—318°; D^0: 1,0861 (R.). Sehr löslich in den üblichen Solvenzien außer in Wasser (R.). — Liefert bei der Reduktion mit rotem Phosphor, Jod und Wasser α-Butyl-naphthalin (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 29; *G.* **38** II, 570). Gibt mit gelbem Schwefelammonium bei 210—230° unter Druck γ-[Naphthyl-(1)]-butyramid (Syst. No. 951) (WILLGERODT, *B.* **21**, 534; *J. pr.* [2] **80**, 183).

Oxim $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{13}: 206—208° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 65).

2. ***2¹-Oxo-2-butyl-naphthalin, α-Oxo-α-[naphthyl-(2)]-butan, β-Butyryl-naphthalin, Propyl-β-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Siehe Propyl-α-naphthyl-keton. — *Darst.* Man trägt allmählich 5 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g Naphthalin, 4 g Butyrylchlorid und 150 ccm CS_2 ein und kocht 2 Stdn. lang. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung $C_{14}H_{14}O + AlCl_3$, die man durch Wasser zersetzt (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 322). — Prismen. Triklin pinakoidal (ROSATI, *R. A. L.* [5] **17** II, 28; **18** I, 131; *G.* **38** II, 569; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 418). F: 52° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313), 50° bis 51° (P.). Kp: 322—324° (ROU., *Bl.* [3] **15**, 66). — Bei der Reduktion mit rotem Phosphor, Jod und Wasser entsteht β-Butyl-naphthalin (BARGELLINI, MELACINI, *R. A. L.* [5] **17** II, 28; *G.* **38** II, 570). — $C_{14}H_{14}O + AlCl_3$. Dunkelgrüne Nädelchen. F: 92—95°; wenig löslich in Ligroin, löslich in CS_2, sehr leicht in Chloroform (P.). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt (P.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{14}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 68° bis 69° (ROU., *Bl.* [3] **15**, 64).

Oxim $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nädelchen. F: 89° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 66).

Azin $C_{28}H_{28}N_2 = C_{10}H_7\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):N\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_7$. Goldgelbe Nadeln. F: 130° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313).

3. ***1¹-Oxo-1-isobutyl-naphthalin, α-Oxo-β-methyl-α-[naphthyl-(1)]-propan, α-Isobutyryl-naphthalin, Isopropyl-α-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Isopropyl-β-naphthyl-keton aus Naphthalin, gelöst in CS_2, und Isobutyrylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$. Die Trennung erfolgt durch Darstellung der Pikrinsäureverbindungen in alkoh. Lösung, die des Isopropyl-α-naphthyl-ketons krystallisiert zunächst (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 66). — Flüssig. Kp: 308—310°; D^0: 1,0761 (ROU.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien (ROU.). — Die Oxydation gibt α-Naphthoesäure (ROU.). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und fein verteiltem bei 250° gewonnenem Nickel bei 180° α-Isobutyl-naphthalin (DARZENS, ROST, *C. r.* **146**, 934). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{14}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 66—67° (ROU.).

Oxim $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. Schmilzt bei 140°, nach dem Wiedererstarren bei 125° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 67).

4. ***2^1-Oxo-2-isobutyl-naphthalin, α-Oxo-β-methyl-α-[naphthyl-(2)]-propan, β-Isobutyryl-naphthalin, Isopropyl-β-naphthyl-keton*** $C_{14}H_{14}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe Isopropyl-α-naphthyl-keton. — Flüssig. Kp: 312—314°; Kp_8: 176°; D^0: 1,0617 (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 68). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 (ROU.). — Die Oxydation liefert β-Naphthoesäure (ROU.). Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und fein verteiltem bei 250° gewonnenem Nickel bei 180° β-Isobutyl-naphthalin (DARZENS, ROST, *C. r.* **146**, 934).

Oxim $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 121—122°; Kp_{12}: 200—203° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 68).

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$.

1. ***1-Methyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{15}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CO\\CH_2 \cdot C(CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 14 g des Kondensationsproduktes aus Zimtaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 6 g KOH und 150 ccm Wasser (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 92). — F: 56°. Kp_{10}: 243°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in Ligroin.

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{15}H_{16}:N \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) durch Kochen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in stark verd. Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol.

2. ***1.5-Dimethyl-2-benzyliden-cyclohexen-(4)-on-(3), 1.5-Dimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-on-(3)*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:C<\begin{matrix}CO = CH\\CH(CH_3) \cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Je 50 g Benzaldehyd und 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) löst man in dem gleichen Volumen Alkohol, setzt unter Eiskühlung 20 g 10%iger Natronlauge zu, läßt 1—2 Stunden lang im Eisschrank stehen und impft dann das in zwei Schichten getrennte Gemisch mit etwas festem Keton (KOHLER, *Am.* **37**, 382; vgl. GARELLI, *G.* **23** I, 572; KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 118). — Blättchen und Tafeln (aus Alkohol). F: 102° (KN., KL.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und CS_2 (KN., KL.). — Wird durch Phenylmagnesiumbromid in 1.5-Dimethyl-3-phenyl-2-[α-oxy-benzyl]-cyclohexen-(4)-ol-(3) (?) (Bd. VI, S. 1039) übergeführt (KO.).

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{15}H_{16}:N \cdot OH$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-on-(3) beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (GARELLI, *G.* **23** I, 573). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther. Unlöslich in Alkalien.

3. ***1^1-Oxo-1-isoamyl-naphthalin, δ-Oxo-β-methyl-δ-[naphthyl-(1)]-butan, α-Isovaleryl-naphthalin, Isobutyl-α-naphthyl-keton*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Isobutyl-β-naphthyl-keton aus Naphthalin, gelöst in CS_2, und Isovalerylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$. Man stellt die Pikrinsäureverbindungen dar; die des Isobutyl-β-naphthyl-ketons krystallisiert zuerst (aus Alkohol) aus (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 69). — Flüssig. Kp: 319—321°; Kp_9: 180—182°. D^{21}: 1,059.

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Zähflüssig. Kp_{10}: 200—205° (R., *Bl.* [3] **15**, 70).

4. ***2^1-Oxo-2-isoamyl-naphthalin, δ-Oxo-β-methyl-δ-[naphthyl-(2)]-butan, β-Isovaleryl-naphthalin, Isobutyl-β-naphthyl-keton*** $C_{15}H_{16}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Siehe Isobutyl-α-naphthyl-keton. — Tafeln (aus Ligroin). F: 36° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 313). Kp: 323—325° (R., *Bl.* [3] **15**, 71); Kp_9: 182—184° (R., *Bl.* [3] **17**, 313). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure β-Naphthoesäure (R., *Bl.* [3] **15**, 70). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{15}H_{16}O + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 87° (R., *Bl.* [3] **15**, 69).

Oxim $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 99°; Kp_{10}: 208—210° (R., *Bl.* [3] **15**, 70).

6. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{18}O$.

1. ***1.1.5-Trimethyl-2-benzyliden-cyclohexen-(4)-on-(3), 1.1.5-Trimethyl-2-benzal-cyclohexen-(4)-on-(3), Benzalisophoron*** $C_{16}H_{18}O = HC{<}{CO-C(:CH\cdot C_6H_5) \atop C(CH_3)-\!\!-\!\!-CH_2}{>}C(CH_3)_2$.

1.1.5-Trimethyl-2-[3-nitro-benzal]-cyclohexen-(4)-on-(3), [3-Nitro-benzal]-isophoron $C_{16}H_{17}O_3N = HC{<}{CO-C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2) \atop C(CH_3)-\!\!-\!\!-\!\!-CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isophoron und m-Nitro-benzaldehyd durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 226). — Schwefelgelbe, zu Kügelchen vereinigte Nadeln (aus Chloroform durch Petroläther). F: 159—161°. Leicht löslich in den meisten Mitteln außer Petroläther.

2. ***1.1.3-Trimethyl-5-benzyliden-cyclohexen-(2)-on-(4), 1.1.3-Trimethyl-5-benzal-cyclohexen-(2)-on-(4)*** $C_{16}H_{18}O = OC{<}{C(CH_3)=\!=\!=CH \atop C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) (S. 65) und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 105). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 54—55°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. ***6.6-Dimethyl-3-benzyliden-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), 6.6-Dimethyl-3-benzal-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(2), Benzalnopinon*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Nopinon (S. 70) und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **313**, 365). — F: 106—107°.

$C_6H_5\cdot CH:C-CO-CH$ / H_2C / $H_2C-CH-C(CH_3)_2$

4. ***1.7-Dimethyl-3-benzyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7-Dimethyl-3-benzal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Benzalsantenon*** $C_{16}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10 g Santenon (S. 70), 7,7 g Benzaldehyd und 1,7 g Natrium in Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 126). — Kp_{10}: 182—184°. D^{20}: 1,041. n_D^{20}: 1,57516. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton π-Norcamphersäure $C_9H_{14}O_4$ (Syst. No. 964).

$H_2C-C(CH_3)-CO$ / $CH\cdot CH_3$ / $H_2C-CH-C:CH\cdot C_6H_5$

7. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyliden-2-benzyliden-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-4-isopropyliden-2-benzal-cyclohexanon-(3), Benzalpulegon*** $C_{17}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO \atop CH_2-\!\!-\!\!-CH_2}{>}C:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches von 30 g Pulegon (S. 81) 21 g Benzaldehyd und 10 g Alkohol mit Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **305**, 267). — Kp_{12}: 202—203°.

2. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-3-benzyliden-cyclohexanon-(2), 1-Methyl-4-methoäthenyl-3-benzal-cyclohexanon-(2), Benzaldihydrocarvon*** $C_{17}H_{20}O = CH_3\cdot HC{<}{CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \atop CH_2-\!\!-\!\!-CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* 10 g Dihydrocarvon (S. 83) und 7 g Benzaldehyd werden mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol kondensiert (WALLACH, *A.* **305**, 268). — Kp_{10}: 187—190°.

3. ***Keton $C_{17}H_{20}O$ von ungewisser Konstitution*** (Benzylidenderivat des „synthetischen Pulegons" S. 86). *B.* Aus „synthetischem Pulegon", Benzaldehyd und alkoh. Kalilauge (WALLACH, *B.* **29**, 2958) oder Natriumäthylatlösung (W., *A.* **300**, 270). Aus 1-Methyl-4-benzal-cyclohexanon-(3) mit Aceton und Natriumäthylat (W., *B.* **29**, 2960). — Schmilzt gegen 83—84°.

4. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-benzyliden-cyclopenten-(1)-on-(5), 1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-on-(5), Benzalisothujon*** $C_{17}H_{20}O = {(CH_3)_2CH\cdot HC-C(CH_3) \atop C_6H_5\cdot CH:C-\!\!-CO}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isothujon (S. 88) und Benzaldehyd mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung unter Kühlung (WALLACH, *A.* **323**, 349). — Farblose Krystalle (aus Ligroin oder Äther). F: 83°.

5. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-benzyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), 4-Methyl-1-methoäthyl-2-benzal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Benzalthujon,***

Benzaltanaceton $C_{17}H_{20}O$ = $\begin{array}{l} OC-C(:CH\cdot C_6H_5)-C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot HC-CH-CH_2 \end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Thujon (Tanaceton) (S. 93), Benzaldehyd und Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lösung bei 0^0 (SEMMLER, *B.* **36**, 4367). Aus Thujonnatrium (gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf die äther. β-Thujonlösung) und Benzaldehyd (HALLER, *C. r.* **140**, 1629). — Gelbliche, zähe Flüssigkeit. Kp_9: 178° (S.); Kp_{12}: 176—178° (H.). D^{20}: 1,0298 (S.). n_D: 1,5728 (S.). $[\alpha]_D^{15}$: —590° 8′ in absol. Alkohol (0,5901 g Substanz in 20 ccm Lösung) (H.). — Gibt bei der Oxydation in wäßr. oder acetonischer Lösung mit $KMnO_4$ Benzoesäure und linksdrehende Homotanacetondicarbonsäure $CH_3\cdot CH(CO_2H)\cdot CH<\begin{array}{l}C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_2\end{array}$ (Syst. No. 966) (S.). Wird von Natrium und Alkohol zu Benzyltanacetylalkohol (Bd. VI, S. 592) reduziert (S.).

6. ***4-Methyl-1-methoäthyl-3-benzyliden-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), 4-Methyl-1-methoäthyl-3-benzal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), Benzal-β-dihydroumbellulon*** $C_{17}H_{20}O$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C-CO-C\cdot CH(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot HC-CH-CH_2 \end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Dihydroumbellulon (S. 92), Benzaldehyd und Natriumäthylat in absol. Alkohol (SEMMLER, *B.* **40**, 5020; **41**, 3992). — Blättchen. F: 81—82°. Kp_9: 185—188°. D^{20}: 1,030; n_D: 1,574. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entstehen Benzoesäure und rechtsdrehende Homotanacetondicarbonsäure.

7. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-benzal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzal-campher, α-Benzal-campher*** $C_{17}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. Ist in 2 enantiostereoisomeren Formen und der zugehörigen dl-Form bekannt.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH-C:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

a) ***3-Benzal-d-campher*** $C_{17}H_{20}O = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO \\ C:CH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd in Toluol auf d-Campher-natrium, dargestellt durch Erhitzen von d-Campher mit Natrium in Toluol und Abdekantieren der Flüssigkeit nach dem Erkalten (HALLER, *C. r.* **113**, 24). Neben anderen Produkten durch Einw. von Benzaldehyd in Petroläther auf d-Borneol-natrium (Bd. VI, S. 77) oder auf die Natriumverbindung des linksdrehenden (d-)Isoborneols (HALLER, *C. r.* **130**, 689). Aus der enol-Form des 3-Benzoyl-d-camphers (Syst. No. 674) durch Reduktion in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (FORSTER, *Soc.* **83**, 103). Aus den beiden Formen des 3-Brom-3-benzyl-d-camphers (S. 399) durch Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kalilauge (HA., MINGUIN, *C. r.* **133**, 81; **136**, 70). Aus „Phenyloxyhomocampholsäure" (Syst. No. 1086) durch Einw. von Benzoylchlorid (H., MI., *C. r.* **130**, 1363). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (MI., *C. r.* **122**, 1548; *Bl.* [3] **27**, 544; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 656). Auf den Krystallen durch Toluol oder Benzol erzeugte Ätzfiguren: MI., *C. r.* **128**, 1335. F: 98° (MI., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574; H., MI., *C. r.* **133**, 81; FO.). D_0: 1,132 (MI., DE B.). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, in Äther, Benzol und Toluol (H., *C. r.* **113**, 25). Mol.-Vol. in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Refraktion und Dispersion in Toluol: H., MU., *C. r.* **128**, 1372. $[\alpha]_D^{20}$: +425,11° (in Toluol, p = 13,4718), +421,25° (in Toluol, p = 6,7828) (H., MU.); $[\alpha]_D$: +451° (in 2%iger Chloroformlösung) (F.). — Wird von Natriumamalgam zu 3-Benzyl-campher reduziert (H., *C. r.* **113**, 25). Liefert mit Brom in CS_2 einen x-Brom-[3-benzal-campher] (S. 408) (H., MI., *Bl.* [3] **15**, 988; MI., *Bl.* [3] **27**, 679); beim Erhitzen mit Brom ohne Lösungsmittel entsteht der gleiche x-Brom-[3-benzal-campher] und außerdem eine Verbindung $C_{17}H_{20}OBr_2$ (F: 92°, rechtsdrehend) (H., MI., *Bl.* [3] **15**, 988). Bei mehrwöchigem Stehen mit HBr in kaltem Eisessig entsteht 3-[α-Brom-benzyl]-campher (S. 399), während beim Erhitzen mit HBr in Eisessig auf 100° im geschlossenen Gefäß „Benzalcampholsäure" (Syst. No. 950) und „Phenyloxyhomocampholsäure" (Syst. No. 1086) gebildet werden (H., MI., *C. r.* **130**, 1362). Alkoh. Kalilauge wirkt nicht ein (H., *C. r.* **113**, 25). Bei Einw. von Methylmagnesiumhalogenid in Äther wird 3-[α-Phenäthyl]-campher (S. 399) gebildet. Analog reagieren andere Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenide (H., BAUER, *C. r.* **142**, 971, 974).

Oxim $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{array}{l}C:N\cdot OH \\ C:CH\cdot C_6H_5\end{array}$. Prismen. F: 197°; schwer löslich in siedendem Alkohol; $[\alpha]_D$: +389° (in 2%iger Chloroformlösung) (FORSTER, *P. Ch. S.* No. 250). — Durch Reduktion mit Natrium und heißem Amylalkohol entsteht ein Amingemisch (3-Benzylbornylamin und 3-Benzyl-neobornylamin?), aus dem ein rechtsdrehendes Hydrochlorid

(Chloroplatinat, F: 235°) und ein linksdrehendes Hydrochlorid (Chloroplatinat, F: 247°) erhalten werden (F.). Einw. von salpetriger Säure führt zu einer Verbindung $C_{17}H_{20}O_2N_2$ (F: 117°, gibt die LIEBERMANNsche Reaktion) (F.). Acetylchlorid führt das Oxim in ein ungesättigtes, schwach linksdrehendes Nitril über (F.).

3-[α-Chlor-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}OCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CCl\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus der enol-Form des 3-Benzoyl-d-camphers (Syst. No. 674) und PCl_5 (FORSTER, *Soc.* **83**, 104). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —217° (0,2505 g in 25 ccm Benzol). — Reagiert in alkoh. Lösung nicht mit Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam; mit Zink und Essigsäure oder alkoh. Salzsäure entstehen ölige Produkte. Brom wirkt in Chloroformlösung langsam unter HBr-Entwicklung ein. Wird von Alkalien, rauchender Bromwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure nicht angegriffen; mit rauchender Salpetersäure entsteht ein krystallinisches Nitroderivat. Durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr wird eine basische Verbindung $C_{17}H_{21}ON$ (s. u.) gebildet. Beim Kochen mit Anilin entsteht das Dianilinderivat $C_{29}H_{30}N_2$ (Syst. No. 1604).

Verbindung $C_{17}H_{21}ON$. *B.* Aus 3-[α-Chlor-benzal]-campher und alkoh. Ammoniak durch Erhitzen auf 150—170° im Einschlußrohr (FORSTER, *Soc.* **83**, 106). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: +180,2° (1,0067 g in 25 ccm Chloroform). — Wird von heißer konz. Schwefelsäure nicht zersetzt. Die alkoh. Lösung reduziert ammoniakalisches $AgNO_3$ nicht. Mit äther. $FeCl_3$ gibt sie eine intensiv blaue Färbung. — Pikrat $C_{23}H_{24}O_8N_4$. Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

Benzoylderivat der Verbindung $C_{17}H_{21}ON$ (s. o.), $C_{24}H_{25}O_2N$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin (F., Soc. **83**, 107).

3-[2-Brom-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}OBr = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_4Br}$. *B.* Entsteht neben 3-[4-Brom-benzal]-d-campher (s. u.), wenn man 3-Benzyl-campher (S. 398) oder 3-Brom-3-benzyl-campher mit Brom behandelt und das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge erhitzt (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **133**, 82; **136**, 71). — Prismen. Monoklin sphenoidisch (H., M.; M., *Bl.* [3] **27**, 680; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 657). F: 105° (H., M.). $[\alpha]_D$: +283° (in Toluol) (H., M.). — Liefert mit $KMnO_4$ Camphersäure und o-Brom-benzoesäure (H., M.).

3-[4-Brom-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}OBr = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_4Br}$. *B.* Siehe im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **133**, 82; **136**, 71; M., *Bl.* [3] **27**, 680; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 657). F: 129—130° (H., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Benzol; $[\alpha]_D$: +315° (in Toluol) (H., M.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Camphersäure und p-Brom-benzoesäure. Beim Stehen mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ein zähflüssiges Produkt, aus dem beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder mit Eisessig-Bromwasserstoff die „p-Brom-phenyloxy-homocampholsäure" (Syst. No. 1086) erhalten wird (H., M.).

x-Brom-[3-benzal-d-campher] $C_{17}H_{19}OBr$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 3-Benzal-campher in CS_2 oder besser ohne Lösungsmittel (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 679; vgl. HALLER, M., *Bl.* [3] **15**, 988). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 657). F: 82° (H., M.; M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,425 (M., DE B.). Rechtsdrehend (H., M.). — Durch Reduktion entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{20}O$ (s. u.) (M., DE B.).

Verbindung $C_{17}H_{20}O$ (genetisch verknüpft mit d-Campher, daher wohl optisch aktiv; vgl. die inaktive Verbindung $C_{17}H_{20}O$, S. 409). *B.* Durch Reduktion des x-Brom-[3-benzal-d-camphers] (M., DE B., *C. r.* **132**, 1574). — F: 68°. D_0: 1,156.

b) ***3-Benzal-l-campher*** $C_{17}H_{20}O = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus l-Campher-natrium und Benzaldehyd in Toluol (HALLER, *C. r.* **113**, 25). Neben anderen Produkten aus l-Borneolnatrium und Benzaldehyd in Petroläther (H., *C. r.* **130**, 689). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (MINGUIN, *C. r.* **122**, 1548; *Bl.* [3] **27**, 544; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 656). Auf den Krystallen durch Toluol oder Benzol erzeugte Ätzfiguren: MI., *C. r.* **128**, 1335. F: 98° (MI., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,138 (MI., DE B.).

c) ***3-Benzal-dl-campher*** $C_{17}H_{20}O = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Vermischen von 3-Benzal-d- und 3-Benzal-l-campher (HALLER, *C. r.* **113**, 25). — Täfelchen. Monoklin prismatisch (MINGUIN, *C. r.* **122**, 1549; *Bl.* [3] **27**, 545; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 656). Auf den

Krystallen durch Toluol oder Benzol erzeugte Ätzfiguren: Mi., *C. r.* **130**, 511. F: 78° (H.; Mi., de Bollemont, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,137 (Mi., de B.). In Alkohol schwerer löslich als die aktiven Formen (Mi., *C. r.* **130**, 511). Durch Impfen der übersättigten Lösung in Toluol mit einem Krystall einer aktiven Komponente läßt sich eine teilweise Spaltung in die aktiven Komponenten bewirken (Mi., *C. r.* **130**, 510).

x-Brom-[3-benzal-dl-campher] $C_{17}H_{19}OBr$. *B.* Durch Vermischen der d- und l-Form in Alkohol oder Äther (Minguin, de Bollemont, *C. r.* **132**, 1574). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (?) (M., de B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 658). F: 56°. D_0: 1,422.

Inaktive Verbindung $C_{17}H_{20}O$ (vgl. die Verbindung $C_{17}H_{20}O$ auf S. 408. *B.* Durch Mischen der Reduktionsprodukte der aktiven Formen des x-Brom-[3-benzal-camphers] (M., de B., *C. r.* **132**, 1574). F: 43°. D_0: 1,153.

8. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{22}O$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3-methyl-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[3-methyl-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[3-Methyl-benzal]-campher*** $C_{18}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Durch Einw. von m-Toluylaldehyd auf d-Campher-natrium (aus d-Campher und Natriumamid) in Äther (Haller, Bauer, *C. r.* **148**, 1494). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 77,5°. $[\alpha]_D^{22}$: +396° (in absol. Alkohol, 0,0858 g in 10 ccm Lösung).

$H_2C\cdot C(CH_3)-CO$
$C(CH_3)_2$
$H_2C\cdot CH - C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[4-methyl-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[4-methyl-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Methyl-benzal]-campher*** $C_{18}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Durch Einw. von p-Toluylaldehyd auf d-Campher-natrium (aus d-Campher und Natriumamid) in Äther (H., B., *C. r.* **148**, 1493). — Farblose Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 98°, $[\alpha]_D^{22}$: +458° (in absol. Alkohol, 0,0815 g in 10 ccm Lösung). — Verbindet sich mit HBr zu einer gegen Wasser und Alkalien unbeständigen Bromverbindung

$H_2C\cdot C(CH_3)-CO$
$C(CH_3)_2$
$H_2C\cdot CH - C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

9. 1.7.7-Trimethyl-3-cuminyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-cuminal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Cuminal-campher $C_{20}H_{26}O$ =

$H_2C-C(CH_3)-CO$
$C(CH_3)_2$
$H_2C-CH - C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

Sterisch dem d-Campher entsprechend. — *B.* Aus d-Campher-natrium und Cuminaldehyd in Toluol (Haller, *C. r.* **113**, 25). — Prismen. F: 62°. Kp_{20}: 230—237°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol (H.). Mol.-Vol. in Toluol: H., Muller, *C. r.* **130**, 222. Refraktion und Dispersion in Toluol: H., M., *C. r.* **128**, 1372. $[\alpha]_D^{20}$: +495,68° (in Toluol, p = 4,0253) (H., M., *C. r.* **128**, 1372).

10. Lupeon $C_{31}H_{48}O$.

B. Aus Lupeol (Bd. VI, S. 671) durch Schütteln der Lösung in Benzol mit einer wäßr. Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (auf 60 g krystallinisches Natriumdichromat 80 g konz. Schwefelsäure enthaltend), oder, neben einem in Nadeln krystallisierenden Produkt, mit $KMnO_4$ in wäßr.-schwefelsaurer Lösung (Cohen, *R.* **28**, 375, 380). — Farblose Säulchen (aus Aceton). Rhombisch (bisphenoidisch?) (Jaeger, *R.* **28**, 376; *Z. Kr.* **44**, 566; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 536). F: 170° (korr.) (C.). D^{18}: 1,115 (J.). $[\alpha]_D$: +63,1° (in Chloroform, 0,8174 g in 25 ccm Lösung). — Wird durch Natrium und absol. Alkohol zu Lupeol reduziert (C.). Enthält eine Doppelbindung (C.). Mit Brom in kaltem Eisessig entsteht Dibromlupeon (s. u.) (C.).

Oxim $C_{31}H_{49}ON = C_{31}H_{48}:N\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Lupeon mit Hydroxylaminhydrochlorid und KOH in Alkohol (Cohen, *R.* **28**, 378). — Weiße Nadeln (aus Essigester). Schmilzt unter Zersetzung; F: 267° bzw. 278,5° in dem zuvor auf 260° bezw. 278° erhitzten Bade. $[\alpha]_D$: +20,5° (in Chloroform, 0,7012 g in 25 ccm Lösung).

Dibromlupeon $C_{31}H_{46}OBr_2$. *B.* Aus Lupeon und 2 Mol.-Gew. wäßr. Brom in Eisessiglösung bei 0° (Cohen, *R.* **28**, 378). — Nadeln (aus Benzol + Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung; F: 248° bezw. 254° in dem zuvor auf 240° bezw. 253° erhitzten Bade. $[\alpha]_D$: +21,4° (in Chloroform, 0,6708 g in 25 ccm Lösung).

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

Vergleichende Versuche über die Überführbarkeit von Benzophenon und substituierten Benzophenonen in Anile durch Erhitzen mit Anilin: GRAEBE, *B.* **32**, 1679. Systematische Untersuchung über den Einfluß substituierender Radikale auf die Konfiguration der Oxime Ar·C(:N·OH)·Ar′: SMITH, *B.* **24**, 4025.

1. 1-Oxo-acenaphthen, Acenaphthenon $C_{12}H_8O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1,5 bis 1,8 Tln. Zinkstaub in eine heiße Lösung von 1 Tl. Acenaphthenchinon in 4 Tln. Eisessig (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 12; GR., JEQUIER, *A.* **290**, 198). Beim Behandeln von 2.2-Dichlor-1-oxo-acenaphthen mit Zinkstaub und Eisessig (GR., J.). Aus Acenaphthylenglykol (Bd. VI, S. 593) bei der Einw. von Natriumäthylat (und CH_3I) (EWAN, COHEN, *Soc.* **55**, 580) oder bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure (GR., J., *A.* **290**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—119,5° (E., C.), 121° (korr.); mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol (GR., J.). — Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Acenaphthylen über (GR., GF., *A.* **276**, 12, 13). Beim Kochen mit wäßr. Natronlauge an der Luft entsteht Naphthalsäure (GR., GF.; GR., J.). Mit alkoh. Alkali (oder mit Acetylchlorid) entsteht Oxo-diacenaphthenyliden $C_{10}H_6<^{CO}_{C}\overset{H_2C}{=\!=\!=}_{C}>C_{10}H_6$ (GR., J., *A.* **290**, 199, 202). Mit Benzaldehyd und etwas Natronlauge wird Benzylidenacenaphthenon gebildet (GR., J., *A.* **290**, 204). Acenaphthenon läßt sich mit Acenaphthenchinon in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Soda, zu Dioxo-diacenaphthenyliden $C_{24}H_{12}O_2$ (Syst. No. 689) kondensieren (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 212858; *C.* **1909** II, 775). Gibt unter dem Einfluß von Alkalien mit Naphthaldehydsäure die Verbindung $C_{10}H_6<^{CH-\!-HC}_{CO}>O\ _{OC}>C_{10}H_6$ (Syst. No. 2488) (WIECHOWSKI, *M.* **26**, 761). — Pikrat $C_{12}H_8O+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 113°. Wenig löslich in kaltem Alkohol (GR., J., *A.* **290**, 200).

H₂C—CO (Strukturformel)

Oxim $C_{12}H_9ON = C_{10}H_6<^{CH_2}_{C:N\cdot OH}$. Blättchen (aus Alkohol). F: 175° (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 13).

2.2-Dichlor-1-oxo-acenaphthen, Dichloracenaphthenon $C_{12}H_6OCl_2 = C_{10}H_6<^{CCl_2}_{CO}$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 1 Teil Acenaphthenchinon mit 4 Tln. Toluol und 1 Mol.-Gew. PCl_5 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 198). — Krystalle (aus Benzol). F: 146,5°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Acenaphthenchinon regeneriert (G., J.). Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Acenaphthenon (G., J.). Durch Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) entstehen rote Küpenfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 210813; *C.* **1909** II, 244).

2-Brom-1-oxo-acenaphthen, Bromacenaphthenon $C_{12}H_7OBr = C_{10}H_6<^{CHBr}_{CO}$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Acenaphthenon und 1 Mol.-Gew. Brom in CS_2 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 201). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112°. — Verliert schon beim Erwärmen mit verd. Natronlauge alles Brom unter Übergang in Dioxo-diacenaphthenyliden und etwas Naphthalsäure.

2.2-Dibrom-1-oxo-acenaphthen, Dibromacenaphthenon $C_{12}H_6OBr_2 = C_{10}H_6<^{CBr_2}_{CO}$. *B.* Aus 2-Diazo-1-oxo-acenaphthen $C_{10}H_6<^{CN_2}_{CO}$ durch Brom in Chloroform (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **60**, 18; H., *C.* **1899** I, 114). — Prismen (aus Ligroin). F: 160—161°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O$.

1. ***a-Oxo-diphenylmethan, a-Oxo-ditan, Benzoylbenzol, Diphenylketon, Benzophenon*** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Bildung. Aus Benzol und Phosgen bei Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1855; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 518), $SbCl_3$ (COMSTOCK, *Am.* **18**, 551) oder $FeCl_3$

(NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1768; vgl. NENCKI, *B.* **32**, 2415). Beim Eintragen von $AlCl_3$ in eine Lösung von Oxalylchlorid in Benzol und CS_2 (STAUDINGER, *B.* **41**, 3566). Durch trockne Destillation von Calciumbenzoat (PÉLIGOT, *A.* **12**, 41; CHANCEL, *A.* **72**, 279). Beim Überleiten von Benzoesäure über Calciumcarbid bei dunkler Rotglut unter ca. 20 mm Druck (HAEHN, *B.* **39**, 1704; *Ar.* **244**, 238). Aus Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid, Benzol und P_2O_5 unter Zusatz von Sand bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *Z.* **1871**, 705; *B.* **6**, 537). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200° in geringer Menge (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1243). In reichlicher Menge aus Benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 510). Eine Verbindung des Benzophenons mit $AlCl_3$ (S. 414) entsteht durch Einw. von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $C_6H_5 \cdot COCl + AlCl_3$ auf 1 Mol.-Gew. Benzol in CS_2 (BOESEKEN, *R.* **19**, 21). Aus Benzoylchlorid mit Quecksilberdiphenyl bei 180° (OTTO, *B.* **3**, 197), sowie aus Benzoylchlorid mit Phenylquecksilberchlorid bei 240° (OTTO, *B.* **3**, 197). Aus Phenylmagnesiumbromid und CO_2 in Äther, neben anderen Produkten (R. MEYER, TOEGEL, *A.* **347**, 66; SCHROETER, *B.* **36**, 3006; **40**, 1584). Durch allmähliches Eintragen von Benz-phenylimino-methyläther $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)$: $N \cdot C_6H_5$ in eine 100° heiße Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Toluol und Verseifen des entstehenden Benzophenonanils mittels siedender verd. Salzsäure (MARQUIS, *C. r.* **142**, 712). Aus Diphenylmethan beim Kochen mit Dichromatmischung (ZINCKE, *A.* **159**, 377). Durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Chromylchlorid, gelöst in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff, zu 30 g Diphenylmethan, gelöst in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzung des gebildeten Niederschlages nach eintägigem Stehen mit Wasser (LAW, F. PERKIN, *Soc.* **93**, 1637; vgl. WEILER, *B.* **32**, 1053). Durch Erhitzen des Ammonsalzes des Diphenylisonitromethans in trocknem Zustande über 150° (KONOWALOW, Ж. **32**, 73; *C.* **1900 I**, 1092). Beim Aufbewahren von α.α-Diphenyl-äthylen, neben Formaldehyd (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1449). Beim Erhitzen von Benzhydrol in Gegenwart von Palladiummohr auf 190° bis 290° neben Wasserstoff (KNOEVENAGEL, HECKEL, *B.* **36**, 2818) oder beim Erhitzen mit Kupferpulver (neben Dibenzhydryläther, symm. Tetraphenyläthan, Wasserstoff und Diphenylmethan) (KN., HECKEL, *B.* **36**, 2823). Beim Erhitzen von Benzoin in Gegenwart von Palladium oder Platin (KN., TOMASZEWSKI, *B.* **36**, 2830). Aus 2-Oxy-3-phenyl-indazol (Syst. No. 3487) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wie auch neben Isooxyphenylindazol $C_{13}H_{10}ON_2$ (s. bei 2-Oxy-3-phenyl-indazol; Syst. No. 3487) beim Behandeln der Lösung in verd. Natronlauge mit Wasserdampf (AUWERS, *B.* **29**, 1266).

Darstellung. Zu einer Mischung von 30 g Benzol, 30 g Benzoylchlorid und 130 g CS_2 gibt man in ca. 10 Minuten 30 g fein gepulvertes $AlCl_3$, erwärmt 2—3 Stdn. auf ca. 50°, destilliert den CS_2 ab und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers [Leipzig 1914], S. 299; vgl. ELBS, *J. pr.* [2] **33**, 181, 184). Man trägt in ein Gemisch von 5 Gew.-Tln. Benzol und 7 Gew.-Tln. Benzoylchlorid 7 Gew.-Tle. sublimiertes Eisenchlorid in kleinen Portionen ein, wäscht das nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung krystallinisch erstarrte Produkt mit Wasser und dann mit verd. Sodalösung, nimmt darauf mit Äther auf und destilliert (Ausbeute ca. 70% der Theorie) (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1768). Man kocht 12 Stdn. 70 g Benzol mit 112 g Benzoylchlorid und 300 g $SbCl_3$ (COMSTOCK, *Am.* **18**, 551). Man sättigt Benzol mit Phosgen in der Kälte, gibt in kleinen Anteilen $AlCl_3$ hinzu und läßt das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen, bevor man es mit Wasser zersetzt (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1854).

Physikalische Eigenschaften. Benzophenon existiert in einer stabilen und einer metastabilen Form. Deutung der beiden Formen durch elektrische Auffassung der Valenz: NELSON, FALK, *C.* **1909 I**, 1690.

Das stabile Benzophenon krystallisiert aus Alkohol oder Äther in rhombischen Prismen (ZINCKE, *A.* **159**, 381). Rhombisch bisphenoidisch (WICKEL, *J.* **1884**, 464; **1885**, 1642; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 102). Über Krystallisation von unterkühltem Benzophenon: SCHAUM, *Ph. Ch.* **25**, 722; *A.* **300**, 217. Periodische Erscheinungen bei Krystallisation unterkühlter Schmelzen: D. ALEXEJEW, Ж. **38**, 1120; *C.* **1907 I**, 876. Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 51. Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen: v. PICKARDT, *Ph. Ch.* **42**, 17; PADOA, GALEATI, *R. A. L.* [5] **13 II**, 107; *G.* **35 I**, 186. Über eine Beobachtung an zur Erstarrung gebrachtem Benzophenon vgl. BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3872. F: 48—48,5° (LINNEMANN, *A.* **133**, 4), 48,4° (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 357), 47,8° (Wasserstoffthermometer) (JAQUEROD, WASSMER, *C.* **1904 II**, 337; *B.* **37**, 2532), 46° (BOLLE, GUYE, *C.* **1905 I**, 868). Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 491; HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 664. Zur Frage der Identität der Schmelzflüsse der beiden Formen des Benzophenons vgl.: ZINCKE, *A.* **159**, 382; TANATAR, *B.* **26** Ref., 380; SCHAUM, *A.* **300**, 210. Kp_{800}: 307,92°; Kp_{760}: 305,44°; Kp_{700}: 301,5°; Kp_{600}: 294,24°; Kp_{500}: 286,01°; Kp_{400}: 276,30°; Kp_{300}: 264,22° (JAQUEROD, WASSMER, *C.* **1904 II**, 337; *B.* **37**, 2533). $Kp_{765,96}$: 306,4°; $Kp_{760,32}$: 306,1°; $Kp_{750,91}$: 305,5°; $Kp_{741,60}$: 304,9°; $Kp_{729,33}$: 304,1° (korr.) (CRAFTS, *Bl.* [2] **39**, 282). Kp_{730}: 296,7—297° (FRIEDEL,

CRAFTS, ADOR, *B.* **10**, 1856); $Kp_{723,7}$: 301—302⁰ (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868); Kp_{15}: 170⁰ (ANGELBIS, ANSCHÜTZ, *B.* **17**, 165). Siedet im Vakuum des Kathodenlichts bei 95⁰ (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2240). $D_{4\,vac}^{18}$: 1,1108; $D_{4\,vac}^{140,1}$: 1,0133 (EIJKMAN, *R.* **14**, 189); D_{20}^{20}: 1,172 ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242); D_{50}^{50}: 1,0976; D_{60}^{60}: 1,0948; D_{70}^{70}: 1,0923; D_{80}^{80}: 1,0905; D_{90}^{90}: 1,0898; D_{95}^{95}: 1,0897 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1201). $D^{54,5}$: 1,0820; $D^{78,3}$: 1,0627; $D^{152,1}$: 1,0039 (BOLLE, GUYE, *C.* **1905** I, 868). Unlöslich in Wasser (CHANCEL, *A.* **72**, 280). 1 g löst sich bei 17,6⁰ in 7,4 ccm 97⁰/₀igem Alkohol, bei 14,6⁰ in 5,2 ccm Eisessig, bei 12,7⁰ in 5,7 ccm Äther (DERRIEN, *C. r.* **130**, 721). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 717, 722. $n_{\alpha\,vac}^{18}$: 1,60200; $n_{\beta\,vac}^{18}$: 1,62883; $n_{\alpha\,vac}^{140,1}$: 1,54616; $n_{\beta\,vac}^{140,1}$: 1,57028 (EIJKMAN, *R.* **14**, 189). Fluorescenzspektrum in alkoh. Lösung: STARK, R. MEYER, *C.* **1907** I, 1526. Oberflächenspannung: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328. Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106; TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 64. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1556,9 Cal., bei konstantem Druck: 1558,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 420; vgl. STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 357). Spezifische Wärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106; TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 64. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243.

Das metastabile Benzophenon wird erhalten beim Erstarren von geschmolzenem Benzophenon bei völliger Abwesenheit von Keimen der stabilen (rhombischen) Form, namentlich, wenn es vorher auf 100⁰ und höher erhitzt worden ist (SCHAUM, *A.* **300**, 210, 214; vgl. R. MEYER, *B.* **22**, 550; TANATAR, Ж. **24**, 621; *B.* **26** Ref., 380), ferner bei sehr langem Einleiten von Luft in die wäßr.-alkoh. Lösung des Benzophenons (ÖCHSNER DE CONINCK, *C. r.* **130**, 40). — Wasserhelle Krystalle. Wahrscheinlich monoklin (ZINCKE, *A.* **159**, 378; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 89). F: 26—26,5⁰ (Z., *A.* **159**, 378). Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Benzophenon (Z., *A.* **159**, 382). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., *A.* **159**, 378). Die alkoh. oder äther. Lösungen hinterlassen beim Verdunsten die Verbindung als Öl, das nur nach längerem Stehen oder durch Berührung mit einem Krystalle des (monoklinen) Benzophenons zu diesem erstarrt (Z., *A.* **159**, 378). Geht (auch in fester Form) durch Berührung mit gewöhnlichem (rhombischem) Benzophenon in letzteres über (Z., *A.* **159**, 381). Wärmetönung beim Übergang der monoklinen Form in die rhombische: TANATAR, Ж. **24**, 624; *B.* **26** Ref., 380.

Chemisches Verhalten. Benzophenon gibt bei der Einw. des Sonnenlichtes auf seine alkoh. Lösung Benzpinakon, daneben entsteht Acetaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 98; *B.* **33**, 2911; vgl. ÖCHSNER DE CONINCK, DERRIEN, *C. r.* **130**, 1768). Diese Reaktion verdankt ihren Ursprung den blauvioletten Lichtstrahlen (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **11** II, 148; *B.* **35**, 3595). Beim Durchleiten von Benzophenondämpfen durch ein hellrot glühendes Rohr entstehen Benzol, Diphenyl, p-Diphenyl-benzol, CO und Wasserstoff (BARBIER, ROUX, *Bl.* [2] **46**, 270). Benzophenon wird bei 260⁰ durch komprimierten Wasserstoff in Gegenwart von Ni_2O_3 zu Diphenylmethan reduziert (IPATJEW, *B.* **40**, 1286). Die elektrolytische Reduktion von Benzophenon an Bleikathoden in alkal. Lösung gibt Benzhydrol, in saurer Lösung je nach den Versuchsbedingungen α- oder β-Benzpinakolin, Benzhydrol und Diphenylmethan (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 784, 787). Erhitzt man Benzophenon mit Zinkstaub, so erhält man Diphenylmethan neben symm. Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen (STAEDEL, *A.* **194**, 308). Durch Einw. von Natrium auf Benzophenon in Gegenwart von Äther entsteht eine Natriumverbindung (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 6; ACREE, *Am.* **29**, 604; TINGLE, GORSLINE, *Am. Soc.* **30**, 1880), welche bei der Zersetzung mit Wasser neben Benzophenon Benzhydrol und Benzpinakon liefert (BE., PAUL, *A.* **266**, 7; AC., *Am.* **29**, 606; TI., GO., *Am. Soc.* **30**, 1880) und durch Behandlung mit CO_2 in Äther in ein Produkt übergeführt wird, das beim Zersetzen durch Wasser Benzilsäure liefert (BE., PAUL, *A.* **266**, 8; vgl. AC., *Am.* **29**, 607). Bei der Reduktion von Benzophenon mit Natrium und Alkohol entsteht in fast theoretischer Menge Diphenylmethan (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 999). Benzophenon wird von Natriumamalgam in verd. Alkohol zu Benzhydrol reduziert (LINNEMANN, *A.* **133**, 6). Gibt auch mit Aluminiumamalgam in 80⁰/₀igem Alkohol Benzhydrol (BOESEKEN, *R.* **22**, 312). Liefert mit Zink und Schwefelsäure in alkoh. Lösung zunächst Benzpinakon, dann α-Benzpinakolin $(C_6H_5)_2C$—$C(C_6H_5)_2$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2377) und bei langer Einw. noch viel β-Benzpinakolin (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1396). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Diphenylmethan (GRAEBE, *B.* **7**, 1624). Beim Erhitzen von Benzophenon mit absol. Alkohol auf 300—320⁰ entsteht Benzhydrol (KERP, *B.* **28**, 1477). Reduktion zu Benzhydrol findet auch statt beim Erhitzen von Benzophenon mit alkoh. Kalilauge auf 160⁰ (SAGUMENNY, *A.* **184**, 174), beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *R.* **27**, 334) unter Zusatz von Zink (SAGUMENNY, *A.* **184**, 175), beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (MONTAGNE, *R.* **28**, 451), beim Kochen mit einer isoamylalkoholischen Lösung von Natriumisoamylat (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1076), sowie beim Erhitzen mit Natriumalkoholaten ohne Lösungsmittel (NEF, *A.* **318**, 183), ferner durch Erhitzen mit Zinkdiäthyl und Zerlegen des Reaktionsproduktes durch Wasser (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **18**, 710). Erwärmt man Benzophenon mit einem Gemisch aus Methyljodid und Kupferzink und zersetzt das Reaktionsprodukt

mit Wasser, so resultiert Benzpinakon (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **18**, 711). Läßt sich durch Behandlung mit Chlor bei Gegenwart von Natronlauge im Sonnenlicht in Benzophenon-hexachlorid-(1.2.3.4.5.6) überführen (MATHEWS, *Soc.* **73**, 427). Beim Erhitzen von Benzophenon mit 4 At.-Gew. Brom unter Zusatz von etwas Jod und von Wasser auf 150° erhält man 3.3'-Dibrom-benzophenon (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3614). Beim Erhitzen von Benzophenon mit der 4-fachen Menge Brom auf 150° erhält man die Verbindung $C_{26}H_{15}O_2Br_5$ (S. 415) (LINNEMANN, *A.* **133**, 5). Beim Nitrieren von Benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,53) entstehen 3.3'-, 2.2'- und 2.3'-Dinitro-benzophenon (STAEDEL, *A.* **194**, 350; **283**, 164; vgl. ST., *A.* **218**, 344). Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure erhält man Benzophenon-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 1572) (STAEDEL, *Z.* **1871**, 553; *A.* **194**, 314; LAPWORTH, *Soc.* **73**, 404) neben „Benzophenonsulfon" $C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2467) (BECKMANN, *B.* **6**, 1112). Beim Erwärmen von Benzophenon mit PCl_5 erhält man Diphenyl-dichlormethan (BEHR, *B.* **3**, 752; KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 908); dieses entsteht auch aus Benzophenon und PCl_5 beim Erhitzen in Benzol (CONE, ROBINSON, *B.* **40**, 2161). Benzophenon gibt mit alkoh. Ammoniak Benzophenonimid (THOMAE, *Ar.* **243**, 395). Erhitzt man Benzophenon mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen neutralen Lösungsmittels, so entsteht bei der Zersetzung der Reaktionsmasse durch Wasser Benzamid; dagegen liefern Benzophenon und $NaNH_2$ in Gegenwart eines völlig trocknen neutralen Lösungsmittels die Verbindung $C_6H_5 \cdot C(ONa)(NH_2) \cdot C_6H_5$, aus der Wasser Benzophenon regeneriert (HALLER, BAUER, *C. r.* **147**, 824; *A. ch.* [8] **16**, 145). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Ammoniumformiat auf 220° wird Formylbenzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CHO$ (Syst. No. 1734) gebildet (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2129). Benzophenon läßt sich durch Kochen mit Hydroxylamin oder salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (V. MEYER, *B.* **16**, 823) oder mit salzsaurem Hydroxylamin und 90 %igem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (BECKMANN, *B.* **19**, 989) in Benzophenonoxim überführen. Erhitzt man 5 g Benzophenon mit 1,8 g Hydrazinhydrat und absol. Alkohol im Rohr auf 150°, so erhält man Diphenylmethylen-hydrazin (CURTIUS, RAUTERBERG, *J. pr.* [2] **44**, 194). Benzophenon gibt mit einer alkoh. Schwefelammoniumlösung Dibenzhydryl-disulfid (Bd. VI, S. 681) (ENGLER, *B.* **11**, 922). Liefert beim Erwärmen mit P_2S_5 auf 100° Dibenzhydryl-disulfid, auf 140—150° die Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2$ (S. 415) (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **49**, 479). Beim Erhitzen von Benzophenon mit 2—3 Tln. P_2S_5 und Benzol im Druckrohr auf 130° entsteht Thiobenzophenon (GATTERMANN, *B.* **28**, 2877). Vereinigt sich nicht mit Alkalidisulfiten (LIMPRICHT, *A.* **94**, 246). Bildet mit HNO_3 die Verbindung $C_{13}H_{10}O + HNO_3$ (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 163; *C.* **1909** I, 1760). Gibt beim Erhitzen mit H_3PO_2 auf 100° [α-oxy-benzhydryl]-unterphosphorige Säure $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot PHO \cdot OH$ (MARIE, *C. r.* **136**, 508; *A. ch.* [8] **3**, 402). Liefert keine Doppelverbindung mit Phosphorsäure (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1299) und wird beim Kochen mit Phosphorsäure nicht zersetzt (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565). Benzophenon zerfällt beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260° in Benzol und Benzoesäure (CHANCEL, *A.* **72**, 280). Beim Erhitzen von Benzophenon mit der gleichen Menge trocknen, fein gepulverten Ätzkalis auf 170° entstehen Benzol, Benzoesäure und Triphenylcarbinol (DELANGE, *Bl.* [3] **29**, 1131).

Benzophenon liefert mit Trimethyläthylen im Sonnenlicht ein Oxyd $C_{18}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$ (über O verbunden) oder $(C_6H_5)_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (über O verbunden) (Syst. No. 2370) (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** I, 348). Reaktion von Benzophenon mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß des Lichtes: PA., CHI., *G.* **39** II, 415. Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß des Lichtes: PA., CHI., *G.* **39** II, 421. Benzophenon liefert bei der Einw. von Äthyljodid und Natrium in Benzol Äthyl-diphenylcarbinol (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2715), bei Einw. von Isoamylbromid und Natrium in absol. Äther neben anderen Produkten δ-Methyl-α.α-diphenyl-α-amylen (SCH., *B.* **41**, 2714). Gibt mit Brombenzol und Natrium in Äther Triphenylcarbinol und wenig Benzoesäure (FREY, *B.* **28**, 2520). Benzophenon wird durch eine 1 %ige Lösung von HCl in Methylalkohol nicht in ein Ketol übergeführt (MACKENZIE, *Soc.* **79**, 1211). Einw. von Alkohol und Natriumalkoholaten auf Benzophenon s. S. 412. Bei der Belichtung eines Gemisches von Benzophenon und Benzylalkohol entstehen Benzpinakon, Hydrobenzoine, eine krystallisierte Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ (wahrscheinlich Triphenylglykol) und harzige Produkte (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 1576, 1953; *G.* **34** II, 132). Benzophenon gibt beim Erhitzen mit α-Naphthol und Chlorzink unter gleichzeitigem Durchleiten von HCl Diphenyl-dinaphthopyran $C_{10}H_6{<}{}^{O}_{C(C_6H_5)_2}{>}C_{10}H_6$ (Syst. No. 2377) (CLOUGH, *Soc.* **89**, 773). — Gibt mit 40 %iger Formaldehydlösung und Alkalisulfidlösung eine Verbindung $C_{13}H_{10}S$ (?) (farblose Nadeln, F: 36°) (Comp. Morana, D. R. P. 162059; *C.* **1905** II, 528). — Benzophenon kondensiert sich mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumamid und Äther zum β.β-Diphenyl-glycidsäure-ester (POINTET, *C. r.* **148**, 418). Liefert mit Bromessigsäureäthylester

und Zink in Benzol β-Oxy-β-phenyl-hydrozimtsäure-äthylester (RUPE, BUSOLT, *B.* **40**, 4538). Versuche zur Kondensation des Benzophenons mit Phenylessigester und mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat: STOBBE, ZEITSCHEL, *B.* **34**, 1963. Benzophenon gibt beim Erhitzen mit Oxalylchlorid im Druckrohr auf 130—140° Benzophenonchlorid (STAUDINGER, *B.* **42**, 3976). Versuch der Kondensation mit Malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat: STO., HEUN, *B.* **34**, 1957. Benzophenon kondensiert sich mit Bernsteinsäurediäthylester in äther. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat zu γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-monoäthylester $(C_6H_5)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (STO., *A.* **282**, 318; **308**, 89). Reagiert mit Brenzweinsäurediäthylester bei Anwesenheit von Natriumäthylat unter Bildung von α-Methyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure-monoäthylester $(C_6H_5)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (STO., *B.* **28**, 3193; STO., NOETZEL, *B.* **39**, 1070). Die Kondensation von Benzophenon mit γ.γ-Dimethyl-itaconsäure-diäthylester in äther. Lösung mittels Natriumäthylats führt zu α.α-Dimethyl-δ.δ-diphenyl-fulgensäure-monoäthylester $(CH_3)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$ oder $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(C_6H_5)_2$; ähnlich verläuft die Kondensation mit γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (STO., *B.* **38**, 3679). Die Kondensation mit Phenylitaconsäureester mittels Natriumäthylats in äther. Lösung führt zu γ-Phenyl-α-diphenylmethylen-paraconsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot C:C(C_6H_5)_2$ (O——CO) (STO., BADENHAUSEN, *B.* **39**, 770, 772). — Benzophenon gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 240—250° Benzophenon-phenylimid (GRAEBE, *B.* **32**, 1680). Letzteres entsteht schneller und schon bei 160° bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (REDDELIEN, *B.* **42**, 4760). Benzophenon kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ zu 4-Dimethylamino-triphenylcarbinol (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 949). Verbindet sich mit Phenylhydrazin zum Phenylhydrazon $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (E. FISCHER, *B.* **17**, 576; PICKEL, *A.* **232**, 228). — Liefert bei der Einw. von Quecksilberdiäthyl und Natrium in Äther in Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre Äthyl-diphenyl-carbinol (SCHORYGIN, *B.* **41**, 2719). Gibt mit Äthylmagnesiumjodid in der Kälte Äthyl-diphenyl-carbinol, mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid in der Wärme α.α-Diphenyl-propylen (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1450), mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol (R. MEYER, TOEGEL, *A.* **347**, 70), mit Benzylmagnesiumchlorid Diphenyl-benzyl-carbinol und α-Phenyl-stilben (HELL, WIEGANDT, *B.* **37**, 1429), mit o- bezw. m- bezw. p-Tolylmagnesiumbromid Diphenyl-o- bezw. m- bezw. p-tolyl-carbinol (ACREE, *B.* **37**, 992), mit α-Naphthylmagnesiumbromid Diphenyl-α-naphthyl-carbinol (ACREE, *B.* **37**, 627). Gibt mit der β-Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans bei Gegenwart von überschüssigem Mg je nach den Bedingungen Benzpinakon oder Tetraphenyläthylen (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4202). Bei Abwesenheit von überschüssigem Mg entsteht mit der α-Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans bei 250° ein Körper vom Schmelzpunkt 170—171°, mit der β-Magnesiumverbindung ein Körper vom Schmelzpunkt 260° (SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4203). Kondensation von Benzophenon mit Bromessigester und Zink s. S. 413—414.

Nachweis. Zum Nachweis des Benzophenons eignet sich sein Phenylhydrazon (E. FISCHER, *B.* **17**, 576; PICKEL, *A.* **232**, 228). Mikrochemischer Nachweis durch das Phenylhydrazon oder Semicarbazon: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1152.

Additionelle Verbindungen des Benzophenons.

$9C_{13}H_{10}O + 7I + 2KI$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung der Komponenten oder durch Zusammenschmelzen derselben (CLOVER, *Am.* **31**, 256). Prismen mit goldglänzenden Seiten- und dunkelblauen Basalflächen, die 1 Mol. der Krystallisationsmittel (Chloroform oder Äther) enthalten. F: ca. 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, Eisessig und Aceton, löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, schwer löslich in Benzol, CS_2 und Ligroin. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — $C_{13}H_{10}O + HgCl_2$. Nadeln. F: 81°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (VOLHARD, *A.* **267**, 185). — $C_{13}H_{10}O + AlCl_3$. *B.* siehe S. 411. Krystalle. Sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit (BOESEKEN, *R.* **19**, 21). — $C_{13}H_{10}O + AlBr_3$. Besitzt in siedendem Schwefelkohlenstoff die Molekulargröße $(C_{13}H_{10}O + AlBr_3)_2$ (ELMER, KOHLER, *Am.* **24**, 393). — $C_{13}H_{10}O + 2SbCl_5$. Gelbe Nadeln (aus CS_2). Durch Wasser wird Benzophenon regeneriert (H. H. MEYER, *B.* **41**, 2575). — $C_{13}H_{10}O + FeCl_3$. *B.* Entsteht beim Kochen der Verbindung $C_6H_5\cdot COCl + FeCl_3$ mit überschüssigem Benzol (BOESEKEN, *R.* **22**, 316; vgl. NENCKI, *B.* **32**, 2415). Viereckige gelbbraune Platten, die an der Luft sofort zerfließen.

$C_{13}H_{10}O + HNO_3$. *B.* Aus Benzophenon und Salpetersäure (SHUKOW, KASSATKIN, Ж. **41**, 163; *C.* **1909** I, 1760). Krystalle (aus Äther). F: 39°.

Umwandlungsprodukte des Benzophenons, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{28}H_{18}O$. *B.* Durch Insolation von Benzophenon in Gegenwart von Toluol (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **39** II, 421). — Krystalle. F: 79—82°.

Verbindung $C_{41}H_{34}O_5$. *B.* Durch Insolation eines Gemisches von Benzophenon und Benzaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **12** I, 239; *B.* **36**, 1578). — Farblose Nadeln. F: 236—237°.

Verbindung $C_{26}H_{15}O_2Br_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit der 4-fachen Menge Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* **133**, 5). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2 = (C_6H_5)_2C<^S_S>P\cdot S\cdot P<^S_S>C(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Benzophenon mit 2 Tln. P_2S_5 auf 150°; man kocht das Produkt erst mit Wasser und dann mit Alkohol aus, löst es in kochendem Benzol und fällt die Lösung mit Petroläther (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **49**, 480). — Tafeln. F: 226—227°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in heißem Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Benzophenon.

Funktionelle Derivate des Benzophenons.

Benzophenon-dimethylacetal, α.α-Dimethoxy-diphenylmethan, α.α-Dimethoxy-ditan $C_{15}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) beim Schütteln mit Methylalkohol (STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 3005). Durch Einw. von Natriumazid auf die kalte methylalkoh. Lösung des Benzophenonchlorids (SCHROETER, *B.* **42**, 2342). — *Darst.* Beim Eintragen von 23,7 g Benzophenonchlorid in methylalkoh. Natriummethylatlösung, dargestellt aus 44 g absol. Methylalkohol und 4,6 g Natrium; nach beendeter, durch Kühlung gemäßigter Reaktion gießt man 50 g absol. Methylalkohol hinzu und kocht 3 Stdn. (MACKENZIE, *Soc.* **69**, 987). — Tafeln (aus Äther); Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (MARSHALL, *Soc.* **69**, 988; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 100). F: 106,5—107°; Kp: 288—290° (MACK., *Soc.* **69**, 988). Mit Wasserdämpfen flüchtig (MACK., *Soc.* **69**, 990). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (MACK., *Soc.* **69**, 989). — Beständig gegen Alkalien; Säuren bewirken Zerlegung unter Abscheidung von Benzophenon (MACK., *Soc.* **69**, 990). Beim Stehen über konz. Schwefelsäure hinterbleibt Benzophenon (MACK., *Soc.* **69**, 989). Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure entstehen 4.4'-Dinitrobenzophenon und 3.3'-Dinitro-benzophenon (MACK., *Soc.* **79**, 1211). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenylmethylen-anilin (MACK., *Soc.* **79**, 1211).

Benzophenon-diäthylacetal, α.α-Diäthoxy-diphenylmethan, α.α-Diäthoxy-ditan $C_{17}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (MACK., *Soc.* **69**, 990). — Prismen (aus absol. Alkohol). Monoklin prismatisch (MARSHALL, *Soc.* **69**, 991). F: 51,5—52°; Kp: 294—295° (MACK.). Sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und heißem Alkohol (MACK.). — Beim Stehen über konz. Schwefelsäure hinterbleibt Benzophenon (MACK.).

Benzophenon-dipropylacetal, α.α-Dipropyloxy-diphenylmethan, α.α-Dipropyloxy-ditan $C_{19}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid mit propylalkoholischer Natriumpropylatlösung beim Erhitzen (MACK., *Soc.* **79**, 1206). — Prismen (aus Petroläther). F: 33—34,5°. Kp_{40}: 204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther.

Benzophenon-diisobutylacetal, α.α-Diisobutyloxy-diphenylmethan, α.α-Diisobutyloxy-ditan $C_{21}H_{28}O_2 = (C_6H_5)_2C[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid mit isobutylalkoholischer Natriumisobutylatlösung (MACK., *Soc.* **79**, 1207). — Platten. F: 35—37°. Kp_{35}: 210°. — Zerfällt beim Stehen über konz. Schwefelsäure unter Rückbildung von Benzophenon.

Benzophenon-dibenzylacetal, α.α-Dibenzyloxy-diphenylmethan, α.α-Dibenzyloxy-ditan $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenonchlorid und benzylalkoholischer Natriumbenzylatlösung (MACK., *Soc.* **69**, 992). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104—105°; Kp_{40}: 305° (MACK.). Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in heißem Alkohol und heißem Petroläther (MACK.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 220° in Benzophenon und Dibenzyläther (MACK., JOSEPH, *Soc.* **85**, 792).

Benzophenon-di-β-naphthylacetal, α.α-Di-β-naphthoxy-diphenylmethan, α.α-Di-β-naphthoxy-ditan $C_{33}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(O\cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus 23,7 g Benzophenonchlorid und 28,8 g β-Naphthol bei 16-stdg. Kochen in 300 g Xylol (CLOUGH, *Soc.* **89**, 776). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. Unlöslich in Alkalien. — Zerfällt bei der Hydrolyse in Benzophenon und β-Naphthol.

Verbindung $C_{39}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C[O\cdot CH(C_6H_5)_2]\cdot O\cdot HC<^{C_6H_4}_{C_6H_4}$ (?) s. bei Benzilsäure, Syst. No. 1089.

Verbindung $C_{32}H_{26}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_3$ (?) s. bei Phenylmagnesiumbromid, Syst. No. 2337.

Verbindung $C_{13}H_{12}ONNa = (C_6H_5)_2C(ONa)\cdot NH_2\cdot$ *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit reinem, frisch bereitetem Natriumamid in Gegenwart eines völlig trocknen neutralen Lösungsmittels (HALLER, BAUER, *C. r.* **147**, 825; *A. ch.* [8] **16**, 146). — Krystallkrusten. — Zersetzt sich mit Wasser quantitativ in Benzophenon, NH_3 und NaOH.

Benzophenon-imid $C_{13}H_{11}N = (C_6H_5)_2C:NH$. *B.* Aus Benzophenon und alkoh. Ammoniak (THOMAE, *Ar.* **243**, 395). Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid mit 3 Mol.-Gew. Urethan bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung; es wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die Chloroformlösung zerlegt (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3516). — Öl. — Wird durch Wasser in NH_3 und Benzophenon zerlegt (H., K.). — $C_{13}H_{11}N + HCl$. Pulver. Unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in Chloroform (H., K.). Wird durch Wasser sehr schnell zersetzt (H., K.). — **Pikrat.** Hellgelbes Pulver. F: 170° (T.). Unbeständig.

Benzophenon-oxim, Diphenylketoxim $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Benzophenon durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (JANNY, *B.* **15**, 2782; SPIEGLER, *M.* **5**, 203), durch längeres Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (BECKMANN, *B.* **19**, 989) oder durch Kochen mit Hydroxylamin oder salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (V. MEYER, *B.* **16**, 823). Bei mehrtägigem Stehen von Bisnitrosylbenzhydryl $[(C_6H_5)_2CH]_2N_2O_2$ (s. bei Nitrosobenzhydrylhydroxylamin, Syst. No. 2219) mit alkoh. Kali (PLATNER, *A.* **278**, 369). Bei der Oxydation von Benzhydrylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 704). — *Darst.* Man löst 10 g Benzophenon und 12 g salzsaures Hydroxylamin in einer Mischung von 130 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser, gibt eine Lösung von 20 g NaOH in 30 ccm Wasser hinzu, kocht 1 Stde. am Rückflußkühler, verdünnt mit viel Wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure an (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate [Braunschweig 1908], S. 68).

Krystalle (aus Ligroin). F: 143,4—144° (BA., SE., *B.* **36**, 704), 139,5—140° (JA., *B.* **15**, 2782). Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, weniger leicht in Benzol, Chloroform und Petroläther; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (JA., *B.* **15**, 2782). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: BECKMANN, *Ph. Ch.* **2**, 718, 722. Mol. Verbrennungswärme des festen Benzophenonoxims bei konst. Vol.: 1627,78 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **140**, 870). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; löslich in konz. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar (JA., *B.* **15**, 2782). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche unter Bildung von Wasser, Stickoxyden, Benzophenon, o-Nitro-toluol, Toluol, Benzol und Nitrierungsprodukten des letzteren (KONOWALOW, MÜLLER, Ж. **37**, 1125; *C.* **1906** I, 762). Beim Aufbewahren an der Luft erfolgt Zersetzung unter Bildung von Benzophenon und HNO_3 (HOLLEMAN, *R.* **13**, 429). Durch alkal. Permanganatlösung wird diese Oxydation sofort bewirkt (Ho., *R.* **13**, 432). Wird in äther. Lösung von NO_2 zu Diphenyl-dinitro-methan (Bd. V, S. 596) oxydiert (SCHOLL, *B.* **23**, 3491). Wird von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in Benzhydrylamin (Syst. No. 1734) übergeführt (GOLDSCHMIDT, *B.* **19**, 3233), desgleichen durch Behandlung mit Natrium in alkoh. Lösung (KONOWALOW, Ж. **33**, 46; *C.* **1901** I, 1002), desgleichen durch elektrolytische Reduktion (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1515; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 141346; *C.* **1903** I, 1162). Behandelt man Benzophenonoxim mit 1 Mol.-Gew. PCl_5, das mit $POCl_3$ übergossen ist, unter Kühlung, so erhält man Benz-phenylimid-chlorid $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$, das durch Wasser in Benzanilid und Salzsäure zerlegt wird (BECKMANN, *B.* **19**, 989). Die Umwandlung von Benzophenoxim in Benzanilid findet ferner statt: beim Erwärmen mit Benzol und $AlCl_3$ GRAEBE, *B.* **34**, 1781), durch Eintragen kleiner Portionen in Antimontrichlorid, welches wenig über seinen Schmelzpunkt erwärmt ist (COMSTOCK, *Am.* **19**, 492), durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BE., *B.* **20**, 1508), durch Erwärmen mit Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridinlösung auf dem Wasserbade (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4307), bei mehrtägigem Stehen mit der 10-fachen Menge chlorwasserstoffhaltigem Eisessig, der mit $^1/_5$ Essigsäureanhydrid versetzt ist, schneller durch Erhitzen damit im geschlossenen Rohr auf 100° (BE., *B.* **20**, 2581) sowie beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Gefäß auf 100° (BE., *B.* **20**, 2583). Erwärmt man Benzophenonoxim mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so erhält man Benzophenonoximacetat (SPIEGLER, *B.* **17**, 811; *M.* **5**, 205). Beim Erhitzen von Benzophenonoxim mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man — als Umwandlungsprodukte primär entstandenen Benzanilids — Benzoesäure und Acetanilid neben öligen Zersetzungsprodukten (BECKMANN, *B.* **20**, 2584). Weit glatter vollzieht sich diese Umsetzung zu Acetanilid und Benzoesäure

beim Erhitzen von Benzophenonoxim mit Essigsäureanhydrid und etwas salzsaurem Hydroxylamin auf 150° (BE., *B.* **20**, 2584). Behandelt man Benzophenonoxim in warmer Benzollösung mit P_2S_5 (DODGE, *A.* **264**, 184) oder kocht man es in CS_2-Lösung mit P_2S_5 (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 381; *G.* **37** I, 205; vgl. C., *G.* **34** I, 103), so erhält man Thiobenzanilid. Benzophenonoxim wird von Salzsäure erst bei längerem Kochen in Benzophenon und Hydroxylamin gespalten (JANNY, *B.* **15**, 2782). Setzt man zu einer Lösung von Benzophenonoxim in Salzsäure Formaldehyd, so wird sofort Benzophenon gebildet (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1134). Benzophenonoxim liefert beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung den Methyläther des Benzophenonoxims (SPIEGLER, *B.* **17**, 810; *M.* **5**, 204). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Benzophenonoxim gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Benzophenonphenylhydrazon (PLATNER, *A.* **278**, 369).

$NaC_{13}H_{10}ON$. *B.* Durch Behandlung einer äther. Lösung von Benzophenonoxim mit alkoh. Natriumäthylatlösung (SPIEGLER, *B.* **17**, 812; *M.* **5**, 206). Krystallinisches Pulver. — Verbindung von Benzophenonoxim mit Methylamin $C_{14}H_{16}ON_2 = C_{13}H_{11}ON + CH_3 \cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von flüssigem Methylamin auf Benzophenonoxim (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1416). Farblose Krystalle. Spaltet sich wenig unterhalb 140° in Methylamin und Benzophenonoxim. — $C_{13}H_{11}ON + HCl$. *B.* Aus Benzophenonoxim durch Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung (SPIEGLER, *B.* **17**, 812; *M.* **5**, 206). Weißes Pulver. Sehr unbeständig. — $2\,C_{13}H_{11}ON + CuCl$. *B.* Durch Erwärmen der Lösung des Benzophenonoxims in Methylalkohol mit Kupferchlorür und etwas HCl auf 60° (COMSTOCK, *Am.* **19**, 491). Gelbe Tafeln.

Methyläther $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenonoxim beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 1 At.-Gew. Natrium) (SPIEGLER, *B.* **17**, 810; *M.* **5**, 204). Aus Benzophenonoxim in überschüssiger 30%iger Natronlauge, etwas Alkohol und Dimethylsulfat neben Benzophenon (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 509). — Weiße Blättchen (aus Petroläther). F: 102° (P., CH.), 92° (SP.).

Äthyläther $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenonoxim durch Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SPIEGLER, *B.* **17**, 811; *M.* **5**, 204). — Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 276—279°.

Benzyläther $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenonoxim durch Kochen mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SP., *B.* **17**, 811; *M.* **5**, 205). — Krystalle. F: 55—56°.

Acetat $C_{15}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenonoxim durch Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SP., *B.* **17**, 811; *M.* **5**, 205). — Krystalle (aus Chloroform). F: 55°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Diphenyl-isonitromethan, aci-α-Nitro-ditan $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C:NO \cdot OH$ siehe Bd. V, S. 594.

Benzophenon-hydrazon, Diphenylmethylen-hydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2C:N \cdot NH_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 5 g Benzophenon mit 1 g absol. Alkohol und 1,8 g Hydrazinhydrat auf 150° im Rohr (CURTIUS, RAUTERBERG, *J. pr.* [2] **44**, 194). — Prismen (aus Alkohol). F: 98°; Kp_{55}: 225—230° (C., R.). Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in kaltem Alkohol (C., R.). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure und daraus durch Alkalien fällbar (C., R.). — Zerfällt bei längerem Kochen für sich in Bis-diphenylmethylen-hydrazin (C., R.). Wird von HgO zu Bis-diphenylmethylen-tetrazon $(C_6H_5)_2C:N \cdot N:N \cdot N:C(C_6H_5)_2$ oxydiert (C., R.). Wird durch Natriumamalgam bei höchstens 20° zu Benzhydrylhydrazin reduziert (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 125). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzophenon und Hydrazin gespalten (C., R.). Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen; Chloral erzeugt aber Bis-diphenylmethylen-hydrazin (C., R.). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von Benzophenon-hydrazon (C., R.). Nädelchen. F: 183°. Wird durch Erwärmen mit Wasser sofort zersetzt.

Isopropyliden-diphenylmethylen-hydrazin, asymm. Dimethyl-diphenyl-azimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2C:N \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon und Aceton durch Erwärmen auf dem Wasserbade (CURTIUS, RAUTERBERG, *J. pr.* [2] **44**, 205). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Äther). F: 60,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzal-diphenylmethylen-hydrazin, Triphenyl-azimethylen $C_{20}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen von 2 g Benzophenon-hydrazon mit 1,1 g Benzaldehyd in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge (C., R., *J. pr.* [2] **44**, 204). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methylphenylmethylen-diphenylmethylen-hydrazin, Methyl-triphenyl-azimethylen $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2C:N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon und

Acetophenon bei 160° im geschlossenen Rohr (C., R., *J. pr.* [2] **44**, 207). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Cinnamal-diphenylmethylen-hydrazin, Diphenyl-styryl-azimethylen $C_{22}H_{18}N_2$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzophenon-hydrazon und Zimtaldehyd in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge (C., R., *J. pr.* [2] **44**, 205). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[Methyl-styryl-methylen]-diphenylmethylen-hydrazin $C_{23}H_{20}N_2$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon und Benzylidenaceton (C., R., *J. pr.* [2] **44**, 206). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-diphenylmethylen-hydrazin, Diphenylketazin, Tetraphenyl-azimethylen, Bisdiphenyl-azimethylen $C_{26}H_{20}N_2$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon durch anhaltendes Kochen (C., R., *J. pr.* [2] **44**, 200). Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzophenon-hydrazon mit der äquivalenten Menge Benzophenon auf 150° (C., R.). Durch Zusatz von 10 g Alkohol und 2 g Jod zu 3 g Benzophenon-hydrazon (C., R.). Beim Erhitzen von Benzophenon-semicarbazon über den Schmelzpunkt, neben anderen Produkten (Borsche, Merkwitz, *B.* **37**, 3180). Aus Bis-diphenylmethylen-tetrazon $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$ bei mehrtägigem Stehen oder bei mehrstündigem Kochen der Benzollösung, beim Einleiten von HCl in die Benzollösung, bei Einw. von Chlor oder Brom auf die Lösung in Äther oder Chloroform (C., R.). Bei Einw. von Jod auf die Quecksilberverbindung des Benzophenon-benzoylhydrazons $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ in Äther (Stollé, Münch, *J. pr.* [2] **70**, 419). Aus 4-Amino-urazol (Syst. No. 3888) durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Benzophenon bei 250—260° (Purgotti, Viganò, *G.* **31** II, 560; vgl. Stollé, *J. pr.* [2] **75**, 430). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol); Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (Tacconi, *G.* **31** II, 562; Hofmann, *J. pr.* [2] **75**, 430; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 354). F: 164° (P., V.), 162° (C., R.). Destilliert unzersetzt (C., R.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Äther und Benzol, löslich in warmer Essigsäure (C., R.; P.,V.). — Wird durch Natriumamalgam in Alkohol zu symm. Dibenzhydryl-hydrazin und Benzhydrylamin reduziert (Darapsky, *J. pr.* [2] **67**, 115). Gibt mit Zinkstaub und Eisessig fast ausschließlich Benzhydrylamin (neben Benzpinakon) (D.). Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Hydrazin und Benzophenon (C., R.).

Benzophenon-acetylhydrazon, Diphenylmethylen-acetyl-hydrazin $C_{15}H_{14}ON_2$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon mit Essigsäureanhydrid (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] **44**, 197). — Prismen (aus Äther). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Benzophenon-semicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenon mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol (Borsche, Merkwitz, *B.* **37**, 3180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Blaise, Courtot, *Bl.* [3] **35**, 599), 164—165° (Bo., M.). Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und heißem Alkohol (Bl., C.). Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen Ammoniumcarbamat, Hydrazodicarbonamid, Bis-diphenylmethylen-hydrazin und Bis-diphenylmethylen-carbohydrazid (s. u.) (Bo., M.). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 1-Diphenylmethylen-4-phenyl-semicarbazid $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Bo., M.).

Bis-diphenylmethylen-carbohydrazid (?) $C_{27}H_{22}ON_4$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon-semicarbazon über den Schmelzpunkt, neben anderen Produkten (Borsche, Merkwitz, *B.* **37**, 3180). — Farblose Nadeln. F: 221—223°.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-[diphenylmethylen-hydrazid] $C_{15}H_{15}O_2N_5$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1,3 g Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid und 1,8 g Benzophenon in 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure (Pellizzari, Roncagliolo, *G.* **37** I, 443). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 222°. Löslich in Wasser und warmem Alkohol.

Bis-diphenylmethylen-tetrazon $C_{26}H_{20}N_4$ = $(C_6H_5)_2C:N\cdot N:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$ [1]). *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer Benzollösung von Benzophenon-hydrazon mit HgO; die filtrierte Lösung wird im Luftstrome in der Kälte verdunstet (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] **44**,

---

[1]) Bis-diphenylmethylen-tetrazon wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch Forster, Zimmerli (*Soc.* **97**, 2162) und Staudinger mit Mitarbeitern (*B.* **44**, 2199, 2212; **49**, 1928, 1932; *Helv. chim. Acta* **5**, 87) als Diphenyldiazomethan $(C_6H_5)_2C:N:N$ (vgl. auch Angeli, *R. A. L.* [5] **20** I, 626 Anm.; Thiele, *B.* **44**, 2522) erkannt.

200). — Tief rot gefärbtes Öl, das in einer Kältemischung zu Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt schon beim Stehen in Diphenylketazin und Stickstoff, desgleichen beim Kochen der Benzollösung, sowie bei Einw. von Jod oder Brom auf die Lösung in Äther oder Chloroform, ferner beim Einleiten von HCl in die Benzollösung. Beim Einleiten von HBr in die Benzollösung entsteht aber α-Brom-diphenylmethan neben etwas Diphenylketazin.

[α-Oxy-benzhydryl]-unterphosphorige Säure, [α-oxy-benzhydryl]-phosphinige Säure $C_{13}H_{13}O_3P = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch tagelanges Erhitzen von H_3PO_2 mit überschüssigem Benzophenon (MARIE, *C. r.* **136**, 508; *A. ch.* [8] **3**, 403). — Farblose Blättchen (aus Wasser). F: 150—151°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz. Weißer krystallinischer Niederschlag. — Bleisalz. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Äther.

[α-Oxy-benzhydryl]-phosphinsäure $C_{13}H_{13}O_4P = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von [α-oxy-benzhydryl]-phosphiniger Säure (s. o.) mit $HgCl_2$ oder Brom (MARIE, *C. r.* **136**, 509; *A. ch.* [8] **3**, 403). — Krystalle (aus Wasser). F: 184—185°. Löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Substitutionsprodukte des Benzophenons.

Phenyl-[2-chlor-phenyl]-keton, o-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Chlor-benzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (OVERTON, *B.* **26**, 29). — Tafeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 45,5°; Kp: 330° (korr.) (GRAEBE, KELLER, *B.* **32**, 1687).

Phenyl-[3-chlor-phenyl]-keton, m-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Chlor-benzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (HANTZSCH, *B.* **24**, 57). — Mikroskopische Nadeln. F: 82—83°. Schwer löslich in Alkohol.

Oxime $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***α-Oxim, syn-Phenyl-[3-chlor-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \Vert \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben dem β-Oxim aus m-Chlor-benzophenon und Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali; man trennt durch fraktionierte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser (HANTZSCH, *B.* **24**, 57). — Krystallpulver. F: 132—133°. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung [3-Chlor-benzoyl]-anilin.

b) ***β-Oxim, anti-Phenyl-[3-chlor-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \Vert \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Siehe syn-Phenyl-[3-chlor-phenyl]-ketoxim. — Krystallpulver. F: 105—106°. Etwas leichter löslich als das α-Oxim. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung Benzoyl-m-chlor-anilin neben erheblichen Mengen von [3-Chlor-benzoyl]-anilin (H., *B.* **24**, 57).

Phenyl-[4-chlor-phenyl]-keton, p-Chlor-benzophenon $C_{13}H_9OCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlorbenzol, Benzoesäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 547). Aus Benzoylchlorid mit Chlorbenzol und $AlCl_3$ (WEGERHOFF, *A.* **252**, 6). Aus p-Chlor-benzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3609). — *Darst.* Eine Mischung von 56 g Benzoylchlorid, 55 g $AlCl_3$ und 45 g Chlorbenzol wird einen Tag auf 100—110° erhitzt; Ausbeute 80—90% (MONTAGNE, *R.* **26**, 263, 264 Anm. 1; vgl. GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3278). — Nadeln (aus Äther-Alkohol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 75,5—76° (K., ME.), 77—78° (W.). Kp_{771}: 332° (Mo., *R.* **26**, 263). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, mäßig in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Ligroin (K., ME.). — Wird durch Zinkstaub und Essigsäure reduziert zu symm. 4.4'-Dichlor-benzpinakon und 4-Chlor-benzhydrol, durch Natriumamalgam zu 4-Chlor-benzhydrol, durch HI und P zu 4-Chlor-diphenylmethan (Mo., *R.* **26**, 264). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali in 4-Chlor-benzhydrol verwandelt (Mo., *R.* **27**, 335).

Oxime $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***α-Oxim, syn-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \Vert \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Neben dem β-Oxim aus p-Chlor-benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von KOH in verd. Alkohol; man trennt die beiden Oxime durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3610; vgl. WEGERHOFF, *A.* **252**, 7). Bei 3-stdg. Erhitzen des β-Oxims auf dem Wasserbade (DE., DI.). — F: 155—156° (DE., DI.). Leicht

löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (W.). — PCl_5 erzeugt eine bei 105—106° schmelzende Verbindung, welche von Wasser in HCl und [4-Chlor-benzoyl]-anilin zerlegt wird (W.; vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 56). Auch konz. Schwefelsäure bewirkt bei 100° Umlagerung in [4-Chlor-benzoyl]-anilin; eine mit HCl gesättigte Mischung von Eisessig und 20% Essigsäureanhydrid bewirkt dieselbe Umlagerung (W.). — $C_{13}H_{10}ONCl + HCl$. Prismen (aus äther. Salzsäure). Schmilzt unter Schäumen bei 110—112° (W.).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3613). — Prismen (aus Alkohol). F: 74—75°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim durch Aufkochen mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (DE., DI., *B.* **23**, 3612). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b) ***β-Oxim, anti-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Siehe syn-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim. — Vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 95° (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3610). Leichter löslich in Alkohol als das α-Oxim (DE., DI.). — Geht bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in das α-Oxim über (DE., DI.). Die BECKMANNsche Umlagerung mit PCl_5 liefert [4-Chlor-benzoyl]-anilin und Benzoyl-p-chlor-anilin (HANTZSCH, *B.* **24**, 56).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus anti-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim beim Erwärmen mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3613). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus anti-Phenyl-[4-chlor-phenyl]-ketoxim durch Aufkochen mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (DE., DI., *B.* **23**, 3612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol.

Phenyl-[2.4-dichlor-phenyl]-keton, 2.4-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Dichlor-benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 110—140° (BOESEKEN, *R.* **27**, 15). — F: 52°.

[2-Chlor-phenyl]-[4-chlor-phenyl]-keton, 2.4′-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlor-benzoylchlorid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (NORRIS, TWIEG, *Am.* **30**, 397). Aus p-Chlor-benzoylchlorid, Chlorbenzol und $AlCl_3$ in CS_2 im Sonnenlicht, neben 4.4′-Dichlor-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **25**, 384). Neben 4.4′-Dichlor-benzophenon durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das bei der Einw. von Tetrachlorkohlenstoff und $AlCl_3$ auf Chlorbenzol entstehende Gemisch von 2.4′.α.α- und 4.4′.α.α-Tetrachlor-diphenylmethan (N., T.). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (JAEGER, *R.* **25**, 386; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 104). F: 66,5—67° (N., T.), 66° (M.). Kp_{22}: 214—215° (N., T.). D^{14}: 1,393 (M.).

Phenyl-[3.4-dichlor-phenyl]-keton, 3.4-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Dichlor-benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 110—140° (BOESEKEN, *R.* **27**, 15). — F: 102°.

Bis-[4-chlor-phenyl]-keton, 4.4′-Dichlor-benzophenon $C_{13}H_8OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-benzoylchlorid und Chlorbenzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (DITTRICH, *A.* **264**, 175) in direktem Sonnenlicht, neben 2.4′-Dichlor-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **21**, 25; **25**, 384). Aus 4.4′.α.α-Tetrachlor-diphenylmethan durch Kochen mit verd. Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 496). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das bei der Einw. von Tetrachlorkohlenstoff und $AlCl_3$ auf Chlorbenzol entstehende Gemisch von 2.4′.α.α- und 4.4′.α.α-Tetrachlor-diphenylmethan, neben 2.4′-Dichlor-benzophenon (N., TWIEG, *Am.* **30**, 395). Bei der Oxydation von 4.4′.4″-Trichlor-tritan mit CrO_3 in Eisessig, neben sehr viel 4.4′.4″-Trichlor-triphenylcarbinol (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 338). Aus Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol beim Schmelzen oder beim Kochen mit Essigsäure (M., *R.* **24**, 118). Durch 5-stdg. Erhitzen von 4.4′-Dibrom-benzophenon mit PCl_5 auf 150°, neben unverändertem Ausgangsmaterial (CONE, ROBINSON, *B.* **40**, 2160). Aus diazotiertem 4.4′-Dichlor-3-amino-benzophenon durch alkal. Zinnoxydullösung (M., *R.* **21**, 28). Durch Einw. von CO_2 auf die siedende äther. Lösung der Magnesiumverbindung des p-Chlor-brombenzols, neben p-Chlor-benzoesäure (BODROUX, *C. r.* **137**, 711; *Bl.* [3] **31**, 29). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 147,75° (M., *R.* **21**, 29), 145° (B.), 144—145° (D.). Kp_{757}: 353° (M., *R.* **21**, 25). Leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton und CS_2 (N., G., *Am.* **26**, 497). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und

heißer Essigsäure 4.4'-Dichlor-benzhydrol (M., *R.* **24**, 114, 120). Beim Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und verd. Schwefelsäure (1 : 5) entstehen 4.4'-Dichlor-benzhydrol, 4.4'-Dichlor-ditan und Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenoxyd (Syst. No. 2377) (M., *R.* **25**, 411). Gibt mit Alkohol im Sonnenlicht Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylenglykol (M., *R.* **24**, 118). Liefert bei der Nitrierung 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon, 4.4'-Dichlor-3.5.3'-trinitro-benzophenon und 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (CONSONNO, *G.* **34** I, 374).

Oxim $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 4.4'-Dichlor-benzophenon mit überschüssigem Hydroxylamin und wenig Alkohol auf dem Wasserbade (DITTRICH, *A.* **264**, 177). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 135°.

Phenyl-[2.4.6-trichlor-phenyl]-keton, 2.4.6-Trichlor-benzophenon $C_{13}H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3.5-Trichlor-benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (MONTAGNE, *R.* **26**, 274). Aus 2.4.6-Trichlor-benzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (M., *R.* **26**, 279). Aus 2.4.6-Trichlor-benzoesäure durch Erhitzen mit Benzol und PCl_5 (M., *R.* **26**, 279). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (JAEGER, *R.* **26**, 275, 279). F: 103,5°; Kp_{763}: 356° (M., *R.* **26**, 274). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali in 1.3.5-Trichlor-benzol und Benzoesäure gespalten (M., *R.* **27**, 335).

Phenyl-[x.x.x-trichlor-phenyl]-keton, x.x.x-Trichlor-benzophenon $C_{13}H_7OCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Zersetzung von Benzophenon-hexachlorid-(1.2.3.4.5.6) (S. 379) durch Erhitzen, neben Benzoylchlorid und undefinierten öligen Produkten (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 428). Bei der Einw. von alkoh. Natron auf Benzophenonhexachlorid, neben 1.2.4-Trichlor-benzol und Benzoesäure (M.). — Prismen (aus Aceton). F: 131°. Löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

Bis-[2.5-dichlor-phenyl]-keton, 2.5.2'5'-Tetrachlor-benzophenon $C_{13}H_6OCl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5.2'.5'.*a.a*-Hexachlor-diphenylmethan durch Kochen mit verd. Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 498). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Petroläther, weniger löslich in kaltem Alkohol.

Phenyl-[2-brom-phenyl]-keton, o-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Brom-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (CATHCART, V. MEYER, *B.* **25**, 1498; MONTAGNE, *R.* **27**, 338) in Schwefelkohlenstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 65826; *Frdl.* **3**, 994). In geringer Menge aus Brombenzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$, neben vorwiegend p-Brom-benzophenon (Mo.). Durch Schütteln von mit Seesand verriebenem und in Wasser aufgeschlämmtem o-Benzoyl-phenylquecksilberbromid mit Brom-Bromkaliumlösung (DIMROTH, *B.* **35**, 2869). — Prismen (aus Alkohol), Nädelchen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (JAEGER, *R.* **27**, 338; *Z. Kr.* **44**, 51). F: 42° (C., V. ME., *B.* **25**, 1498; Mo.; H. F.), 35° (D.). Kp_{759}: 345°; D^{14}: 1,517 (Mo.). — Gibt beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 120—130° ein Oxim, beim Erhitzen mit alkoh.-alkal. Hydroxylaminlösung 3-Phenyl-indoxazen (Syst. No. 4199) (C., V. ME., *B.* **25**, 1498, 3293; Mo.; H. F.).

Oxim $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Brom-benzophenon beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 120—130° (CATHCART, V. MEYER, *B.* **25**, 3293; Höchster Farbw., D. R. P. 65826; *Frdl.* **3**, 994). — F: 132—133° (C., V. M.), 125° (H. F.). Krystallisiert aus Alkohol mit Krystallalkohol in Prismen, die bei 76—132° schmelzen (C., V. M.). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 3-Phenyl-indoxazen (Syst. No. 4199) (C., V. M.).

Phenyl-[3-brom-phenyl]-keton, m-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Brom-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KOTTENHAHN, *A.* **264**, 170). In geringer Menge aus Benzophenon und Brom bei 150° (K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°.

Oxime $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.

a) ***a*-Oxim, syn-Phenyl-[3-brom-phenyl]-ketoxim** $C_{13}H_{10}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Neben dem *β*-Oxim aus m-Brom-benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in alkal.-alkoh. Lösung; beim Verdünnen mit viel Wasser fällt das *a*-Oxim, beim Ansäuern des Filtrats das *β*-Oxim; auch durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol kann man das Oximgemisch trennen (KOTTENHAHN, *A.* **264**, 171). Aus dem *β*-Oxim durch 2-tägiges Erhitzen

auf ca. 150° (K.). — Prismen. F: 168°. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung (mit PCl_5 bei 0°) [3-Brom-benzoyl]-anilin.

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 73°; gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure reichlich Benzyljodid (Ko., *A.* **264**, 173).

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalldrusen. F: 89,5° (Ko.).

b) ***β-Oxim, anti-Phenyl-[3-brom-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONBr$ = $C_6H_4Br\cdot C\cdot C_6H_5$ / $HO\cdot N$ (C=N). *B.* Siehe bei dem α-Oxim. — Weingelbe Würfel (aus Alkohol). F: 134° (KOTTENHAHN, *A.* **264**, 172). — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung (mit PCl_5 bei 0°) Benzoyl-3-brom-anilin und [3-Brom-benzoyl]-anilin (K.). Geht durch 2-tägiges Erhitzen auf ca. 150° fast völlig in das α-Oxim über (K.).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 77°; gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure reichlich Benzyljodid (Ko., *A.* **264**, 173).

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 78—79° (Ko.).

Phenyl-[4-brom-phenyl]-keton, p-Brom-benzophenon $C_{13}H_9OBr$ = $C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Benzoesäure und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 547). Aus Brombenzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3279; CONE, LONG, *Am. Soc.* **28**, 520), neben etwas o-Brom-benzophenon (MONTAGNE, *R.* **27**, 336). Aus p-Brom-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (SCHÄFER, *A.* **264**, 153; Mo.). Neben 4.4'-Dibrom-benzophenon bei der Einw. von $AlCl_3$ auf das Gemisch von p-Brom-benzoylchlorid und Brombenzol (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3768). — Blättchen. F: 82,5° (Mo.), 81,5—82° (SCHÄ.), 81,5° (K., ME.), 79—80° (SCHÖ.). Kp_{757}: 350° (Mo.). Ziemlich löslich in Benzol, Äther, schwer in Alkohol, Petroläther (C., L.). — Wird durch Natriumamalgam oder alkoh. Kali zu 4-Brom-benzhydrol (Bd. VI, S. 680) reduziert (Mo.). Einw. von PCl_5: C., L.

Oxime $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***α-Oxim, syn-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONBr$ = $C_6H_4Br\cdot C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot OH$ (C=N). *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. p-Brom-benzophenon, 3 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung stehen und neutralisiert nach beendeter Reaktion genau mit Salzsäure (SCHÄFER, *A.* **264**, 154). Entsteht auch aus dem β-Oxim (s. u.) durch Erwärmen für sich oder in Alkohol (SCH.). — Blättchen (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. In allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die anti-Form. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung [4-Brom-benzoyl]-anilin.

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SCH., *A.* **264**, 155). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim mit Essigsäureanhydrid (SCH., *A.* **264**, 155). — Krystalle. F: 160,5°.

b) ***β-Oxim, anti-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONBr$ = $C_6H_4Br\cdot C\cdot C_6H_5$ / $HO\cdot N$ (C=N). *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Brom-benzophenon in 90%igem Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. NaOH, läßt einige Stunden bis zur Beendigung der Reaktion stehen, verdünnt mit Wasser und neutralisiert genau mit Salzsäure (SCHÄFER, *A.* **264**, 156). — Nadeln. Fängt bei 107° an zu schmelzen und ist bei 110—111° völlig klar. Bedeutend leichter löslich in allen Solvenzien als das α-Oxim. — Geht durch Erwärmen für sich oder mit Alkohol allmählich in das α-Oxim über.

Benzyläther $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus anti-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (SCH., *A.* **264**, 157). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus anti-Phenyl-[4-brom-phenyl]-ketoxim mit Essigsäureanhydrid (SCH., *A.* **264**, 157). — Krystalle. F: 121°.

Phenyl-[2.4-dibrom-phenyl]-keton, 2.4-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2$ = $C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Dibrom-benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 170°; Ausbeute ca. 40% (BOESEKEN, *R.* **27**, 15). — F: 47°.

[2-Brom-phenyl]-[4-brom-phenyl]-keton, 2.4′-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2$ $= C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von o-Brom-benzoylchlorid und Brombenzol, verdünnt mit der doppelten Menge CS_2, mit $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* **27**, 1453). Aus 2.4′-Dibrom-diphenylmethan durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 453). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 50—52° (G.), 51—52° (H.). Kp_{764}: 381° bis 384° (MONTAGNE, *R.* **28**, 452).

Oxim $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2.4′-Dibrom-benzophenon durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 130° (HEIDENREICH, *B.* **27**, 1454). — F: 140—142°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr 3-[4-Brom-phenyl]-indoxazen.

Phenyl-[3.4-dibrom-phenyl]-keton, 3.4-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Dibrom-benzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 170°; Ausbeute ca. 60% (BOESEKEN, *R.* **27**, 15). — F: 119°.

Bis-[3-brom-phenyl]-keton, 3.3′-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 10 g Benzophenon mit 18 g Brom, etwas Jod und 4 ccm Wasser auf 150° (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3614). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3.3′-Dibrom-benzophenon durch mehrstündiges Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und wenig absol. Alkohol auf dem Wasserbade (DEMUTH, DITTRICH, *B.* **23**, 3615). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 181—182°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird in äther. Lösung von HCl nicht verändert.

[3-Brom-phenyl]-[4-brom-phenyl]-keton, 3.4′-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von p-Brom-benzophenon mit Brom und Wasser auf 160° (KUNCKELL, *B.* **37**, 3485). — F: 130°.

Bis-[4-brom-phenyl]-keton, 4.4′-Dibrom-benzophenon $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Brom-benzoylchlorid und Brombenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (HOFFMANN, *A.* **264**, 163; vgl. SCHÖPFF, *B.* **24**, 3768). Durch Oxydation von 4.4′-Dibrom-benzhydrol mit CrO_3 in Eisessig (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 452). Bei der Oxydation von 4.4′-Dibrom-diphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig (GO.). Aus α.α-Dichlor-4.4′-dibrom-diphenylmethan, welches durch Einw. von Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ auf Brombenzol in CS_2 erhalten wird, durch Kochen mit verd. Alkohol (NORRIS, GREEN, *Am.* **26**, 497). Durch Oxydieren von 4.4′.4″-Tribrom-triphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig, neben 4.4′.4″-Tribrom-triphenylcarbinol (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 337). Aus α.α.β.β-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-äthylen durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (BILTZ, *A.* **296**, 232; MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 194). Durch Einw. von CO_2 auf die siedende äther. Lösung der Magnesiumverbindung des p-Dibrom-benzols, neben p-Brom-benzoesäure (BODROUX, *C. r.* **137**, 710; *Bl.* [3] **31**, 27) und etwas Terephthalsäure (HOUBEN, *B.* **38**, 3798). — Weiße Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 175—175,5° (korr.) (BI., *A.* **296**, 232), 172° bis 173° (HOF.), 171—172° (N., GR.). Löslich in CS_2, Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Alkohol, weniger löslich in Äther und Eisessig (N., GR.). — Bei 5-stdg. Erhitzen mit PCl_5 auf 150° wird das Brom teilweise gegen Chlor ausgetauscht (es entsteht ein Produkt von 11% Cl-Gehalt) (CONE, ROBINSON, *B.* **40**, 2160).

Oxim $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzophenon bei 3—4-stdg. Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol oder mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. Kalilauge auf dem Wasserbade (HOFFMANN, *A.* **264**, 164). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser) (H.); Nadeln und Rhomben aus Ligroin (GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 453). F: 150—152° (G.). Sintert bei 142°, wird von 145° an weich, schmilzt bei 149—150° (H.). Leicht löslich in Alkohol (H.).

Phenyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-keton, 2.4.6-Tribrom-benzophenon $C_{13}H_7OBr_3 = C_6H_2Br_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3.5-Tribrom-benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ bei 150—160° (MONTAGNE, *R.* **27**, 342). — Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (M., *R.* **27**, 353). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Triklin pinakoidal (JÄGER, *R.* **27**, 344). F: 147°; Kp_{765}: 405° (geringe Zers.) (M., *R.* **27**, 344). D^{15}: 2,034 (J.). — Gibt beim Erhitzen auf 400—410° unter HBr-Abspaltung 1.3-Dibromfluorenon (M., *R.* **28**, 449, 453). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali (M., *R.* **27**, 353) oder mit alkoh. Natron (M., *R.* **28**, 450) 4-Brom-benzhydrol.

Phenyl-[2-jod-phenyl]-keton, o-Jod-benzophenon $C_{13}H_9OI = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Jod-benzoylchlorid mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WACHTER, *B.* **26**, 1745). — Öl. Wird erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator teilweise fest. — Gibt, mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf 130° erhitzt, das Oxim, mit alkal. Hydroxylaminlösung sofort 3-Phenyl-indoxazen.

Oxim $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_4I\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Jod-benzophenon durch Erhitzen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf 130° (WACHTER, *B.* **26**, 1745). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 3-Phenyl-indoxazen.

Phenyl-[4-jod-phenyl]-keton, p-Jod-benzophenon $C_{13}H_9OI = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Jod-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (HOFFMANN, *A.* **264**, 167). Aus 4-Jod-benzhydrol durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (ULLMANN, MEYER, *A.* **332**, 79) oder mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3453). — Zur *Darst.* vgl. W., B., *B.* **38**, 3452. — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (H.), 100—101° (W., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Kupferpulver auf 250° 4.4'-Dibenzoyl-diphenyl $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ (U.). Liefert mit Chlor in Chloroformlösung p-Benzoyl-phenyljodidchlorid (W., B.).

Phenyl-[4-jodoso-phenyl]-keton, p-Jodoso-benzophenon $C_{13}H_9O_2I = OI\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ und Salze vom Typus $Ac_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* p-Jodoso-benzophenon entsteht neben viel p-Jod-benzophenon aus p-Benzoyl-phenyljodidchlorid (s. u.) und verd. Natronlauge (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3454). — Amorphes, gelbes bis orangefarbiges Pulver von charakteristischem Jodosogeruch. Sintert bei 150°, ist bei ca. 180° geschmolzen. Verpufft beim Erhitzen schwach. Fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit heißem Wasser, besser mit kalter Natronlauge p-Jodo-benzophenon. — Salzsaures Salz, p-Benzoyl-phenyljodidchlorid $Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte, bis zur Trübung mit Ligroin versetzte Lösung von p-Jod-benzophenon in Chloroform (W., B.). Nadeln, Blättchen oder schwach grünlichgelbe Täfelchen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer in Äther. Verliert beim Liegen an der Luft Chlor; beginnt bei 90° Chlor abzugeben unter Übergang in p-Jod-benzophenon. Gibt mit Quecksilberdiphenyl Phenyl-[4-benzoyl-phenyl]-jodoniumchlorid. — Essigsaures Salz $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Jodoso-benzophenon mit Eisessig (W., B.). Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 168° unter geringem Aufschäumen.

Phenyl-[4-jodo-phenyl]-keton, p-Jodo-benzophenon $C_{13}H_9O_3I = O_2I\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge aus p-Jodoso-benzophenon mit siedendem Wasser, in besserer Ausbeute durch 2—3tägiges Rühren mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium und etwas Eisessig (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3455). — Farb- und geruchloses, sandiges Pulver. Sehr wenig löslich in Eisessig, unlöslich in den anderen organischen Mitteln. Verpufft gegen 200° ohne Knall; der Explosionspunkt variiert mit der Geschwindigkeit des Erhitzens.

Phenyl-[4-benzoyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{19}H_{15}O_2I = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus p-Benzoyl-phenyljodidchlorid bei Einw. von Quecksilberdiphenyl und Wasser; man setzt es in wäßr. Lösung mit KI unter Zusatz von etwas Natronlauge zum Jodid um und schüttelt dieses mit Ag_2O und Wasser (WILLGERODT, BOGEL, *B.* **38**, 3455). — Nur in wäßr. Lösung bekannt; diese zeigt gelbliche Farbe und alkal. Reaktion. — Beim Eindunsten im Exsiccator über KOH erfolgt Zersetzung. — Salze. $C_{19}H_{14}OI\cdot Cl$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: ca. 200°. — $C_{19}H_{14}OI\cdot Br$. Nädelchen (aus Wasser). F: 157°. — $C_{19}H_{14}OI\cdot I$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen organischen Mitteln. Zersetzt sich beim Trocknen über konz. Schwefelsäure unter Bräunung; anscheinend im Dunkeln beständig, wird aber am Licht bräunlich. — $(C_{19}H_{14}OI)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich über 120°. Verpufft beim Erhitzen nur schwach. — $C_{19}H_{14}OI\cdot Cl + HgCl_2$. Nädelchen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 147—150°. — $2C_{19}H_{14}OI\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Säulen (aus Wasser). Schrumpft beim Erhitzen zusammen und zersetzt sich gegen 180° unter Aufschäumen; zersetzt sich beim Trocknen über konz. Schwefelsäure.

Phenyl-[4-jod-phenyl]-ketoxime, p-Jod-benzophenon-oxime $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_4I\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***α-Oxim, syn-Phenyl-[4-jod-phenyl]-ketoxim*** $C_{13}H_{10}ONI = \begin{array}{c} C_6H_4I\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH \end{array}$. *B.* Neben dem β-Oxim aus p-Jod-benzophenon und Hydroxylamin in alkal. Lösung in der Kälte; man fällt die Oxime mit Salzsäure aus und erhält aus dem Gemisch durch Krystallisation aus warmem Alkohol erst das α-Oxim, aus dem Filtrat durch fraktionierte Fällung mit Wasser

schließlich das β-Oxim (HOFFMANN, *A.* **264**, 168). Aus dem β-Oxim durch längeres Erhitzen auf 145° (H.). — Blättchen. F: 178°.

b) *β-Oxim, anti-Phenyl-[4-jod-phenyl]-ketoxim* $C_{13}H_{10}ONI = \begin{matrix} C_6H_4I\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Siehe bei dem α-Oxim. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—134°; in Alkohol leichter löslich als das α-Oxim; geht bei 145° allmählich in das α-Oxim über (HOFFMANN, *A.* **264**, 168).

Bis-[2-jod-phenyl]-keton, 2.2'-Dijod-benzophenon $C_{13}H_8OI_2 = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-benzophenon durch Diazotierung mit Äthylnitrit in verd. Schwefelsäure, Eingießen der Flüssigkeit in Kaliumjodidlösung und Aufkochen (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 447). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106—107°.

Bis-[4-jod-phenyl]-keton, 4.4'-Dijod-benzophenon $C_{13}H_8OI_2 = C_6H_4I\cdot CO\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus p-Jod-benzoylchlorid und Jodbenzol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (HOFFMANN, *A.* **264**, 165). Neben sehr viel 4.4'.4''-Trijod-triphenylcarbinol bei der Oxydation von 4.4'.4''-Trijod-triphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 338). — Blättchen (aus Toluol). F: 233—234° (Ho.). Sehr wenig löslich in Alkohol (Ho.).

Oxim $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_4I\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4.4'-Dijod-benzophenon mit alkal. Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade (HOFFMANN, *A.* **264**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—173°.

Phenyl-[2-nitro-phenyl]-keton, o-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln 10%iger eisessigsaurer Lösung von 28—30 g CrO_3 in eine kochende Lösung von 10 g reinem 2-Nitro-diphenylmethan in 20 g Eisessig (GEIGY, KOENIGS, *B.* **18**, 2403). Wurde einmal erhalten, aber in sehr geringer Menge aus o-Nitro-benzaldehyd und Benzol in Gegenwart von H_2SO_4 (KLIEGL, *B.* **41**, 1850). — *Darst.* Aus rohem 2-Nitro-diphenylmethan durch Chromsäure in Eisessig (v. TATSCHALOW, *J. pr.* [2] **65**, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (GE., KOE.). Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol (GE., KOE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in absol. Alkohol o-Amino-benzophenon (GE., KOE.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Essigsäure 3-Phenyl-anthranil (Syst. No. 4199) (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* **42**, 1723). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam sowie bei elektrolytischer Reduktion entsteht 2-Hydroxylamino-diphenylcarbinol-anhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\NH\end{matrix}>O$ (Syst. No. 4198) (BAEZNER, GARDIOL, *B.* **39**, 2513). Bei der Reduktion mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt o-Amino-benzophenon neben geringen Mengen von 2.2'-Dibenzyl-hydrazobenzol (nachgewiesen durch Umlagerung zu 3.3'-Dibenzyl-benzidin), 2-Benzyl-2'-[α-oxy-benzyl]-hydrazobenzol (nachgewiesen durch Überführung in 3-Benzyl-benzidin) und anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **148**, 492; *Bl.* [4] **5**, 279; *A. ch.* [8] **19**, 225). Wird von Salpetersäure (D: 1,53) in 2.2'-, 2.3'- und 2.4'-Dinitro-benzophenon übergeführt (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 166).

Oxim $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitro-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol bei 125° (V. MEYER, *B.* **26**, 1250). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 3-Phenyl-indoxazen.

Phenyl-[3-nitro-phenyl]-keton, m-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-diphenylmethan mit Chromsäuregemisch (BECKER, *B.* **15**, 2092). Beim Eintragen von 10 Tln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 5 g m-Nitro-benzoylchlorid in 4—5 Tln. reinem Benzol unter Erhitzen auf dem Wasserbade (GEIGY, KOENIGS, *B.* **18**, 2401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95° (GE., K.). — Liefert bei der Reduktion in Alkohol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung m-Amino-benzophenon (GE., K.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in siedender alkoh. Lösung 3.3'-Dibenzoyl-azoxybenzol (CARRÉ, *C. r.* **144**, 35; *Bl.* [4] **5**, 282; *A. ch.* [8] **19**, 232). Die elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung führt zu 3.3'-Dibenzoyl-azoxybenzol und 3.3'-Dibenzoyl-azobenzol, in verd. schwefelsaurer Lösung zu m-Amino-benzophenon (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 428). Bei der Elektrolyse in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-5-amino-benzophenon (GATTERMANN, *B.* **29**, 3035). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,53) erhält man 3.3'-, 2.3'- und wenig 3.4'-Dinitro-benzophenon (STAEDEL, *B.* **27**, 2111; *A.* **283**, 167). — $C_{13}H_9O_3N + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 24).

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-keton, p-Nitro-benzophenon $C_{13}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 80 g 4-Nitro-diphenylmethan in 800 g siedendem Eisessig mit 200 g 50%iger wäßr. Chromsäure (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 605; vgl. BASLER, *B.* **16**, 2717). Bei der Oxydation des 4-Nitro-triphenylmethans, neben 4-Nitro-triphenylcarbinol (BAEY., V., *B.* **37**, 604; vgl. BAEY., LÖHR, *B.* **23**, 1623). Aus p-Nitro-benzoylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$; Ausbeute 82—83% (CARRÉ, *C. r.* **144**, 34; *Bl.* [4] **5**, 281; *A. ch.* [8] **19**, 228; SCHROETER, *B.* **42**, 3360 Anm. 2). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 138° (BAS.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Ligroin und CS_2, ziemlich leicht in Benzol, leicht in heißem Alkohol (BAS.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure p-Amino-benzophenon (BAEY., V.; vgl. BAEY., L.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in siedender alkoh. Lösung ein Gemisch von 4.4'-Dibenzoyl-azobenzol und 4.4'-Dibenzoyl-azoxybenzol (C.). Wird durch Salpetersäure (D: 1,53) in 3.4'-, 2.4'- und 4.4'-Dinitro-benzophenon übergeführt (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 168). — $C_{13}H_9O_3N + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 25).

Phenyl-[6-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 6-Chlor-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf 6-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid in Benzollösung (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1695). — *Darst.* Man erhitzt 14 g 6-Chlor-3-nitrobenzoesäure und 18 g PCl_5 in 60 ccm thiophenfreiem Benzol, fügt nach beendigter HCl-Entwicklung 14 g $AlCl_3$ hinzu, erwärmt nach 1-stdg. Stehen 30 Minuten auf dem Wasserbade und zersetzt mit Eis (U., ERNST, *B.* **39**, 299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86° (korr.) (U., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, in den meisten üblichen Solvenzien leicht löslich (U., M.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° 5-Nitro-2-amino-benzophenon (U., M.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin 2-Nitro-9-phenyl-acridin, beim Erhitzen mit Anilin und K_2CO_3 5-Nitro-2-anilino-benzophenon (U., E.). Liefert beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin im CO_2-Strome 7-Nitro-2-amino-9-phenyl-acridin (U., E.).

[4-Chlor-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **23**, 107). Durch Oxydation von 4'-Chlor-4-nitro-diphenylmethan mit CrO_3 (B.). — F: 98°.

[4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_7O_3NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid und Chlorbenzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (MONTAGNE, *R.* **21**, 25). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. — Wird in alkoh. Lösung durch $SnCl_2$ und Salzsäure zu 4.4'-Dichlor-3-amino-benzophenon reduziert.

[x.x.x-Trichlor-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, x.x.x-Trichlor-3'-nitro-benzophenon $C_{13}H_6O_3NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzophenon-hexachlorid-(1'.2'.3'.4'.5'.6') (S. 379) durch alkoh. Natron, neben 1.2.4-Trichlor-benzol, m-Nitro-benzoesäure und einer kleinen Menge einer Azoverbindung (MATTHEWS, *Soc.* **73**, 430). — Hellgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 143°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.

Phenyl-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4-Brom-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 14 g 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid, gelöst in 50 bis 60 g Benzol, in Gegenwart von 40 g $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3771). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112—113°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, weniger in Ligroin, leicht in Eisessig. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 130° 3-Nitro-4-amino-benzophenon.

[4-Brom-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 4'-Brom-4-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Nitro-benzoylchlorid und Brombenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **23**, 108). Durch Oxydation von 4'-Brom-4-nitro-diphenylmethan mit CrO_3 (B.). — F: 134°.

[4-Brom-phenyl]-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon $C_{13}H_7O_3NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 26 g 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid, gelöst in CS_2, mit 17 g Brombenzol in Gegenwart von 45 g $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3772). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 130° 4'-Brom-3-nitro-4-amino-benzophenon.

Phenyl-[2-jod-4-nitro-phenyl]-keton, 2-Jod-4-nitro-benzophenon $C_{13}H_8O_3NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-benzoylchlorid und Benzol in Ligroin in Gegenwart von $AlCl_3$ (WILLGERODT, GARTNER, *B.* **41**, 2818). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

F: 90—91°. — Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° das Oxim. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge erhält man 6-Nitro-3-phenyl-indoxazen.

Oxim $C_{13}H_9O_3N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Siehe im vorangehenden Artikel. — Säulen (aus Alkohol). F: 161—161,5°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 6-Nitro-3-phenyl-indoxazen (WILLGERODT, GARTNER, *B.* **41**, 2819).

Bis-[2-nitro-phenyl]-keton, 2.2'-Dinitro-benzophenon, „γ-Dinitrobenzophenon" $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Bezeichnung γ-Dinitrobenzophenon vgl. STAEDEL, *A.* **218**, 350. — *B.* Durch Nitrieren von Benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 3.3'-Dinitro-benzophenon (ST., *A.* **194**, 350; vgl. dazu ST. *A.* **218**, 344) und 2.3'-Dinitro-benzophenon (ST., *A.* **283**, 164). Man trennt die aus Eisessig auskrystallisierte Mischung der Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol; erst scheidet sich 2.2'-Dinitro-benzophenon aus, dann ein Gemisch von 3.3'- und 2.3'-Dinitro-benzophenon, das man durch Auslesen trennt (ST., *A.* **283**, 165). Neben 2.3'- und 2.4'-Dinitro-benzophenon beim Eintragen von 1 Tl. 2-Nitro-benzophenon in 2 Tle. Salpetersäure (D: 1,53); man trennt die Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol: erst scheidet sich 2.2'-Derivat, dann das 2.3'-Derivat und zuletzt das 2.4'-Derivat aus (ST., *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 166). Aus 2.2'-Dinitro-diphenylmethan durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (SCHNITZSPAHN, *J. pr.* [2] **65**, 325), sowie mit Brom und Natronlauge (BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 330). — Farblose Nadeln (aus Toluol oder Eisessig). F: 188° (ST., *B.* **23**, 2578), 188—189° (B.).

[2-Nitro-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-keton, 2.3'-Dinitro-benzophenon, „ε-Dinitrobenzophenon" $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Benzophenon durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,53) (STAEDEL, *A.* **283**, 164), neben 2.2'- und 3.3'-Dinitro-benzophenon (Trennung s. bei 2.2'-Dinitro-benzophenon) (ST., *A.* **194**, 350; vgl. dazu ST., *A.* **218**, 344). Aus 2-Nitro-benzophenon durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 2.2'- und 2.4' Dinitro-benzophenon (Trennung s. bei 2.2'-Dinitro-benzophenon) (ST., *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 166). Aus 3-Nitro-benzophenon durch Nitrierung, neben 3.3'- und 3.4'-Dinitro-benzophenon (ST., *B.* **27**, 2111; *A.* **283**, 167). — Säulen (aus Toluol). F: 126° (ST., *B.* **23**, 2578).

[2-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 2.4'-Dinitro-benzophenon, „δ-Dinitrobenzophenon" $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzophenon durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 2.2'- und 2.3'-Dinitro-benzophenon (Trennung s. bei 2.2'-Dinitro-benzophenon) (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 166). Aus 4-Nitro-benzophenon durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 4.4'-Dinitro-benzophenon und dem Hauptprodukt 3.4'-Dinitro-benzophenon (ST., *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 167). Aus 2.4'-Dinitro-diphenylmethan durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (ST., *B.* **23**, 2578; *A.* **283**, 169). — Farblose Säulen oder Prismen (aus Eisessig). F: 196—197° (ST., *B.* **23**, 2578). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, nicht leicht löslich in Eisessig und Toluol (ST., *A.* **283**, 169).

Bis-[3-nitro-phenyl]-keton, 3.3'-Dinitro-benzophenon, „β-Dinitrobenzophenon" $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Nitrieren von Benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 2.2'- und 2.3'-Dinitro-benzophenon (Trennung s. bei 2.2'-Dinitro-benzophenon) (STAEDEL, *A.* **194**, 347; **283**, 164). Neben 2.3'- und sehr wenig 3.4'-Dinitro-benzophenon beim Eintragen von 3-Nitro-benzophenon in 2 Tle. Salpetersäure (D: 1,53) (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 167). Aus 50 g 3.3'-Dinitro-diphenylmethan beim Erhitzen mit 500 g Eisessig und einer konz. wäßr. Lösung von 100 g Chromsäure (BAEYER, *A.* **354**, 192; vgl. GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2296). — Farblose Tafeln (aus Eisessig). F: 160° (B.), 151° (G., R.), 148—149° (ST., *B.* **23**, 2578).

Oxim $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. 3.3'-Dinitro-benzophenon mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. NaOH in alkoh. Lösung (MÜNCHMEYER, *B.* **20**, 510). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°.

[3-Nitro-phenyl]-[4-nitro-phenyl]-keton, 3.4'-Dinitro-benzophenon $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* In sehr geringer Menge neben 3.3'- und 2.3'-Dinitro-benzophenon beim Eintragen von 3-Nitro-benzophenon in 2 Tle. Salpetersäure (D: 1,53) (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 167). Beim Nitrieren von 4-Nitro-benzophenon, neben 2.4'- und 4.4'-Dinitro-benzophenon (ST., *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 167). Bei 4—5-stdg. Kochen von 4 g 3.4'-Dinitro-diphenylmethan mit 8 g CrO_3 in Eisessiglösung (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2294; ST., *A.* **283**, 169). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 175° (G., R.), 172° (ST.).

Oxim $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3.4′-Dinitro-diphenylmethan, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 109663; *C.* **1900 II**, 458). Aus 3.4′-Dinitro-benzophenon und Hydroxylamin (H. F.). — Prismen (aus Benzol). F: 130—135°.

Bis-[4-nitro-phenyl]-keton, 4.4′-Dinitro-benzophenon, „α-Dinitrobenzophenon" $C_{13}H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,53), neben 2.4-Dinitro-benzophenon und dem Hauptprodukt 3.4′-Dinitro-benzophenon (STAEDEL, *B.* **27**, 2110; *A.* **283**, 167). Aus 4.4′-Dinitro-diphenylmethan durch Oxydation mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (ST., SAUER, *B.* **11**, 1747; ST., *A.* **194**, 347, 369; **218**, 344; **283**, 168). Durch 3-stdg. Erhitzen von 4.4′.4″-Trinitro-triphenylmethan mit konz. Salpetersäure auf 150° (O. FISCHER, HESS, *B.* **38**, 335). Durch Behandlung von $\beta.\beta$-Dichlor-$\alpha.\alpha$-diphenyl-äthylen $CCl_2:C(C_6H_5)_2$ mit Salpetersäure (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 3; Höchster Farbw., D. R. P. 58360; *Frdl.* **3**, 78). — Farblose Nadeln (aus Eisessig), Säulen (aus Essigester). F: 189° (ST., *B.* **23**, 2578). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4.4′-Diamino-benzophenon (ST., *A.* **218**, 344).

Phenyl-[2-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-keton, 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 5,3 g PCl_5 in 20 ccm Benzol, Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in die erkaltete Lösung und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Eis (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 358). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 149°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Amylalkohol, reichlicher beim Erwärmen, leicht löslich in siedendem Chloroform. — Gibt, mit verd. alkoh. Natronlauge gekocht, 3.5-Dinitro-2-oxy-benzophenon, beim Einleiten von NH_3 in die siedende isoamylalkoholische Lösung 3.5-Dinitro-2-amino-benzophenon. Setzt sich mit Anilin zu 3.5-Dinitro-2-anilino-benzophenon um, mit p-Phenylendiamin zu 3.5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon.

Phenyl-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-keton, 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon $C_{13}H_7O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man setzt 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in Benzol mit PCl_5 um und erwärmt die erhaltene Lösung des Chlorids mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (ULLMANN, *A.* **366**, 98). — Gelbe Rhomben (aus Eisessig). F: 118°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol und Eisessig. — Liefert mit heißem Alkohol und Natronlauge 3.5-Dinitro-4-oxy-benzophenon.

Bis-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4′-Dichlor-3.3′-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Zu 15 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,47) fügt man 2,5 g 4.4′-Dichlor-benzophenon (CONSONNO, *G.* **34 I**, 376). Man behandelt 4.4′-Dichlor-benzophenon mit der 5-fachen Menge absol. Salpetersäure bei 0° (MONTAGNE, *R.* **21**, 26). Aus 4.4′-Dichlor-3-nitro-benzophenon durch Nitrierung (M.). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther oder aus Essigsäure). F: 132,5° (M.), 120° (C.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Soda und verd. Alkohol auf 135° 3.3′-Dinitro-4.4′-dioxy-benzophenon, mit alkoh. Ammoniak bei 100° 3.3′-Dinitro-4.4′-diamino-benzophenon (C.).

4′-Chlor-3-brom-x.x-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2ClBr = C_{13}H_6OClBr(NO_2)_2$. F: 165° (KUNCKELL, *B.* **37**, 3486). — Liefert mit Ammoniak bei 130° 3′-Brom-4-amino-x.x-dinitro-benzophenon (K.).

Bis-[4-brom-3-nitro-phenyl]-keton, 4.4′-Dibrom-3.3′-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4′-Dibrom-benzophenon und Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3774). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. — Setzt sich mit Anilin zu 3.3′-Dinitro-4.4′-dianilino-benzophenon um.

3.3′-Dibrom-x.x′-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.3′-Dibrom-benzophenon mit rauchender Salpetersäure; Ausbeute ca. 60% der Theorie (KUNCKELL, *B.* **37**, 3484). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 209°. — Gibt mit Alkohol und 25%iger wäßr. Ammoniaklösung bei 130° 3′-Brom-x.x′-dinitro-3-amino-benzophenon.

3.4′-Dibrom-x.x′-dinitro-benzophenon $C_{13}H_6O_5N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. rauchender Salpetersäure auf 3.4′-Dibrom-benzophenon (KUNCKELL, *B.* **37**, 3485). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol und Eisessig). F: 181°. — Gibt, mit starkem wäßr. Ammoniak und wenig Alkohol auf 130° erhitzt, 3′-Brom-x.x′-dinitro-4-amino-benzophenon.

[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-keton, 4.4′-Dichlor-3.5.3′-trinitro-benzophenon $C_{13}H_5O_7N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Zu einer auf 130° erhitzten Lösung von 1 g 4.4′-Dichlor-benzophenon in 10 ccm konz. Schwefelsäure fügt man 2 g KNO_3 (CONSONNO, *G.* **34** I, 377). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 140°. Löslich in Alkali unter Bildung eines Phenols.

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-keton, 2.4.2′.4′-Tetranitro-benzophenon $C_{13}H_6O_9N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylmethan mit CrO_3 und Eisessig (STAEDEL, *A.* **218**, 341). — Sehr kleine Tafeln (aus Eisessig). F: 225° (ST.). Sehr schwer löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Benzol (ST.). — Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung in 3.6-Diamino-acridon $C_{13}H_{11}ON_3$ (Syst. No. 3427) übergeführt (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2318).

Bis-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-keton, 4.4′-Dichlor-3.5.3′.5′-tetranitro-benzophenon $C_{13}H_4O_9N_4Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von 4.4′-Dichlor-benzophenon (CONSONNO, *G.* **34** I, 374). Man fügt zu einer auf 150° erwärmten Lösung von 1 g 4.4′-Dichlor-3.3′-dinitro-benzophenon in 10 ccm rauchender Schwefelsäure 1 g KNO_3 (C.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 202°. — Gibt beim Erhitzen mit Soda und verd. Alkohol auf 100° 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-dioxy-benzophenon, beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-diamino-benzophenon.

Schwefelanalogon des Benzophenons und seine Derivate.

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = C_6H_5\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 8—10 Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Tln. Thiophosgen und 25 Tln. Benzol (BERGREEN, *B.* **21**, 341). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Benzophenon in Benzollösung mit 2 bis 3 Tln. P_2S_5 auf ca. 130° im Druckrohr (GATTERMANN, *B.* **28**, 2877). Beim Destillieren von Dibenzhydryl-disulfid (Bd. VI, S. 681), neben Diphenylmethan und Schwefel, sowie wenig Tetraphenyläthylen und H_2S (WUYTS, *B.* **36**, 864). — *Darst.* Beim Eintragen von 4,5 ccm alkoh. Schwefelkaliumlösung (enthaltend 0,1124 g K_2S in 1 ccm) in 1 g Benzophenonchlorid (G., SCHULZE, *B.* **29**, 2944). — Zu langen, blauen Nadeln erstarrendes Öl (G., SCH.). Schmilzt bei Handwärme (G., SCH.). Kp_{14}: 174° (G., SCH.). — Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benzophenonoxim (B.). Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Tetraphenyläthylen (G., SCH.). Bei längerem Stehen an der Luft, sehr rasch bei Erwärmen mit alkoh. Kali, entsteht Benzophenon (G., SCH.). Liefert mit Phenylhydrazin Benzophenonphenylhydrazon (B.).

Verbindung $(C_{13}H_{10}S)_x$ s. Bd. V, S. 592.

a.a-Bis-äthylthio-diphenylmethan, a.a-Bis-äthylthio-ditan, Benzophenon-diäthylmercaptol $C_{17}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon in Eisessiglösung und 2 Mol.-Gew. Äthylmercaptan durch Einleiten von HCl und Stehenlassen mit Chlorzink (POSNER, *B.* **33**, 3168). — Farbloses Öl.

a.a-Bis-äthylsulfon-diphenylmethan, a.a-Bis-äthylsulfon-ditan $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-diäthylmercaptol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Kühlung (POSNER, *B.* **33**, 3168). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137° (P.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (P.). — Physiologische Wirkung vgl. HILDEBRANDT, *A. Pth.* **53**, 91.

a.a-Bis-phenylthio-diphenylmethan, a.a-Bis-phenylthio-ditan, Benzophenon-diphenylmercaptol $C_{25}H_{20}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein erwärmtes und mit wenig $ZnCl_2$ versetztes Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Benzophenon und 2 Mol.-Gew. Thiophenol (BAUMANN, *B.* **18**, 888). — Prismen (aus Äther). F: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

a.a-Bis-benzylthio-diphenylmethan, a.a-Bis-benzylthio-ditan, Benzophenon-dibenzylmercaptol $C_{27}H_{24}S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *Darst.* Man löst Benzophenon in wenig Eisessig, setzt 2 Mol.-Gew. Benzylmercaptan zu und sättigt unter Kühlung mit HCl; das Reaktionsprodukt läßt man über etwas $ZnCl_2$ stehen und gießt dann in Eiswasser (POSNER, *B.* **35**, 2345). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Chloroform und CCl_4.

a.a-Bis-benzylsulfon-diphenylmethan, a.a-Bis-benzylsulfon-ditan $C_{27}H_{24}O_4S_2 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *Darst.* Man löst Benzophenon-dibenzylmercaptol in Tetrachlorkohlenstoff und oxydiert in der Kälte mit gesättigter Permanganatlösung unter Kühlung und Zusatz von Schwefelsäure; die Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt, die Tetrachlorkohlenstoffschicht getrennt und verdampft (POSNER, *B.* **35**, 2346). — Weißes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 204—208°.

Diphenylmethylen-bis-thioglykolsäure $C_{17}H_{16}O_4S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon, Thioglykolsäure und etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 483). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 175—176° unter Verlust von CO_2 und Bildung von Methylmercaptan. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2 = (C_6H_5)_2C{<}{S \atop S}{>}P\cdot S\cdot P{<}{S \atop S}{>}C(C_6H_5)_2$ (?) s. S. 415.

3-Nitro-*a.a*-bis-äthylsulfon-diphenylmethan, 3-Nitro-*a.a*-bis-äthylsulfon-ditan $C_{17}H_{19}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzophenon durch Kondensation mit Äthylmercaptan und Oxydation des Produktes mit $KMnO_4$; läßt sich nur durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol frei von zurückgebildetem 3-Nitro-benzophenon erhalten (POSNER, *B.* **35**, 2351). — Krystallpulver. F: 175°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

3-Nitro-*a.a*-bis-benzylsulfon-diphenylmethan, 3-Nitro-*a.a*-bis-benzylsulfon-ditan $C_{27}H_{23}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzophenon durch Kondensation mit Benzylmercaptan und Oxydation des Produktes mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2351). — Weißes Pulver (aus Alkohol). F: 184—186°. Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-*a.a*-bis-äthylsulfon-diphenylmethan, 4-Nitro-*a.a*-bis-äthylsulfon-ditan $C_{17}H_{19}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzophenon durch Kondensation mit Äthylmercaptan und Oxydation des Produktes mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2351). — Hellgelbes Pulver. F: 193,5°.

4-Nitro-*a.a*-bis-benzylsulfon-diphenylmethan, 4-Nitro-*a.a*-bis-benzylsulfon-ditan $C_{27}H_{23}O_6NS_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzophenon durch Kondensation mit Benzylmercaptan und Oxydation des Produktes mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 2351). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 204°.

2. ***1-Benzyliden-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 1-Benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-benzyliden-benzol-dihydrid-(1.4), p-Benzochinon-phenylmethid*** („Benzylidenchinon") $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH{:}C{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$.

3.5-Dibrom-1-benzal-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) $C_{13}H_8OBr_2 = C_6H_5\cdot CH{:}C{<}{CH:CBr \atop CH:CBr}{>}CO$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenylmethan in Tetrachlorkohlenstoff (ZINCKE, WALTER, *A.* **334**, 377). — Körnig-krystallinisches, gelbes Pulver, welches 1 Mol. H_2O enthält, das im Vakuum nicht entweicht. Erweicht gegen 135—136°. Leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Äther, Benzol, schwer in Benzin. — Wird von HI zu 3.5-Dibrom-4-oxy-diphenylmethan reduziert. Geht leicht unter Aufnahme von Wasser in 3.5-Dibrom-4-oxy-benzhydrol über. Bei der Einw. von HCl oder HBr entsteht die chinoide Form letzterer Verbindung $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot HC{<}{CH:CBr \atop CH:CBr}{>}CO$. Mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht [3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzhydryl]-acetat.

3. ***2¹-Oxo-2-methyl-diphenyl, o-Phenyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation eines Gemenges von 5 Tln. Calciumformiat und 1 Tl. Calcium-o-phenyl-benzoat (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413; FANTO, *M.* **19**, 586). — Schwach gelbgrüne, geruchlose Flüssigkeit. Siedepunkt oberhalb 310° (P., G.). Kp_{21}: 184° (F.). Schwerer als Wasser (P., G.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw. (F.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig o-Phenyl-benzoesäure (F.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung entsteht neben o-Phenyl-benzylalkohol eine bei 111° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{18}O$ (F.). Alkalien und Säuren wirken verharzend (F.).

Oxim $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 5 g o-Phenylbenzaldehyd mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,5 g Natriumcarbonat in verd. alkoh. Lösung (FANTO, *M.* **19**, 588). — Krystallnadeln von schwachem Fruchtgeruch (aus Äther). F: 115° (F.), 112,5° (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (F.). — Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthridin (Syst. No. 3088) (P., G.).

4. ***4¹-Oxo-4-methyl-diphenyl, p-Phenyl-benzaldehyd*** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Bei 6—8-stündiger Einw. von CO + HCl auf die Lösung von 10 g Diphenyl in 40 g Benzol bei Gegenwart von 15 g $AlCl_3$ und 2 g CuCl, anfangs bei Zimmertemperatur, später bis 40° ansteigend (GATTERMANN, *A.* **347**, 381). Durch Kochen von p-Xenyl-glyoxyl-

säure mit Anilin und Spalten des so gebildeten Anilids mit 25%iger Schwefelsäure (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 810). — Nadeln (aus Petroläther), Blätter (aus Ligroin). F: 60—61° (G.), 57° (R.). Kp_{11}: 184° (R.). Leicht löslich in den üblichen Solvenzien außer Petroläther (R.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Diphenyl-carbonsäure-(4) (R.; G.). Mit HI + P entsteht 4-Methyl-diphenyl (G.). Gibt mit Natriumdisulfit eine schwer lösliche Verbindung (G.).

Oxim $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (GATTERMANN, *A.* **347**, 382).

Azin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 245° (ROUSSET, *Bl.* [3] 17, 810).

5. Derivat eines ***Phenylbenzaldehyds*** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ ***von ungewisser Konstitution.***

x-[4-Nitro-phenyl]-benzaldehyd $C_{13}H_9O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von Acetylchlorid in ein Gemenge aus p-Nitro-isodiazobenzol-natrium (Syst. No. 2193) und Benzaldehyd unter Kühlung (KÜHLING, *B.* **28**, 525). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 115—120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und heißem Alkohol. — Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung.

3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. ***a-Oxo-dibenzyl, a-Oxo-a.β-diphenyl-äthan, Phenyl-benzoyl-methan, ω-Benzoyl-toluol, Phenyl-benzyl-keton, ω-Phenyl-acetophenon, Desoxybenzoin*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Stellungsbezeichnung in den von „Desoxybenzoin" abgeleiteten Namen: $\langle^{3\ 2}_{4\ 5\ 6}\rangle^{1} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot_{ms} \langle^{2'\ 3'}_{1'\ 6'\ 5'}\rangle^{4'}$

Bildung. Aus α-Brom-stilben (F: 31°) durch 6-stdg. Erhitzen mit 4 Vol. Wasser auf 180—190° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 60). Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Tolan mit 5 Tln. Wasser auf 320° (DESGREZ, *A. ch.* [7] **3**, 241). Durch Erwärmen von Tolan mit konz. Schwefelsäure auf 60°, Verdünnen mit Wasser und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (BÉHAL, *A. ch.* [6] **15**, 421). Beim Behandeln von Phenyl-benzyl-carbinol mit Salpetersäure (D: 1,3) in der Kälte (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 64). Aus α.α-Diphenyl-äthylen, Jod und überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in wäßr. Äther (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 359; vgl. T., *C. r.* **134**, 1506). Durch Behandlung von ms-Dichlor-desoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (ZININ, *A.* **149**, 75). Bei der Reduktion von Phenyl-benzoyl-diazomethan $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572), gelöst in Äther und Eisessig, mit Zinkstaub (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 549). Beim Erhitzen der aus äquimolekularen Mengen Benzil und Hydrazin entstehenden Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2H_2) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3571) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 177). Aus Benzil durch Behandlung mit alkoh. Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* [1] **33**, 35), durch Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid im Druckrohr auf 120° (JENA, *A.* **155**, 87), durch Kochen mit höchst konz. Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 770), durch lange Belichtung in Gegenwart von Paraldehyd (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 1580). Aus Benzoin durch längeres Erhitzen im Druckrohr auf 280° neben Benzil und anderen Produkten (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2923), durch Erhitzen mit festem Ätzkali auf 240—250° neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1989), durch Leiten über erhitzten Zinkstaub (JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 90), oder durch Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxydstrom (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1388), durch Behandeln einer alkoholisch-salzsauren Lösung mit Zink (ZININ, *A.* **119**, 180; **126**, 218). Aus Benzoinmethyläther bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxydstrom (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1386). Aus Phenylessigsäure und Benzol bei Einw. von P_2O_5 (ZINCKE, *B.* **9**, 1771 Anm.). Aus Phenylessigsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (GRAEBE, BUNGENER, *B.* **12**, 1080). Bei der trocknen Destillation eines Gemenges von benzoesaurem und phenylessigsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 490; **8**, 756). Durch Einw. von Benzoesäure-phenylimid-chlorid auf Benzylmagnesiumchlorid in äther. Lösung und Verseifen des Reaktionsproduktes mittels siedender 10%iger Schwefelsäure (MARQUIS, *C. r.* **142**, 713). Beim Kochen der alkal. Lösung von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & CO \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 989).

Darstellung. Man leitet durch eine siedende Lösung von 100 g Benzoin in 250 g 90%igem Alkohol, zu der man 100 g reines Zink gegeben hat, HCl bis zur völligen Lösung des Zinks, gießt die Lösung in 2—3 Liter heißes Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, trocknet das abfiltrierte Desoxybenzoin sorgfältig im Exsiccator über Schwefelsäure und destilliert es dann in Portionen von 50 g; die zwischen 315° und 320° übergehenden Anteile fängt man gesondert auf (STOBBE, *B.* **35**, 912; vgl. V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1296; WACHTER,

B. **25**, 1728). Zu einer Mischung von 1 Tl. Benzoin und 6 Tln. Eisessig gibt man unter gutem Schütteln 1 Tl. Zinkstaub, erhitzt dann etwa 15—20 Stunden auf dem Wasserbade, gießt darauf in Wasser, läßt stehen, bis das anfänglich abgeschiedene Öl ganz fest geworden ist und krystallisiert mehrmals aus Alkohol um (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 219). Man übergießt 120 g rohes ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin (S. **436**) und 120 g granuliertes Zink mit 200 ccm Alkohol und setzt 200 ccm gesättigte alkoh. Salzsäure in kleinen Portionen zu; nach beendeter Reaktion gießt man auf Eis (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 163). — Darst. aus Phenylessigsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$: GRAEBE, BUNGENER, *B.* **12**, 1080. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist fast quantitativ (PICTET, *B.* **19**, 1064).

Physikalische Eigenschaften. Tafeln (aus Alkohol). F: 60° (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1296). Kp: 320—322° (korr.) (V. M., OE., *B.* **21**, 1296); Kp_{12}: 177,4—177,6° (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1392). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Äther (ZININ, *A.* **126**, 219).

Chemisches Verhalten. Aus 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin, 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 At.-Gew. Jod erhält man in alkoh.-äther. Lösung die beiden stereoisomeren α.δ-Dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butane, Bidesyl und Isobidesyl (Syst. No. 688), letzteres in überwiegender Menge (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1358). Bei der Einw. von 8 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf 1 Tl. Desoxybenzoin in der Wärme entstehen Benzil, 4-Nitro-benzil und p-Nitrobenzoesäure (ZININ, *A. Spl.* **3**, 153, 156). Bei Behandlung von Desoxybenzoin mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure können entstehen: Benzil und Benzoin (LIST, *B.* **26**, 2452), 2'-Nitrodesoxybenzoin (PICTET, *B.* **19**, 1064; LIST), 4'-Nitro-desoxybenzoin (GOLUBEW, Ж. **11**, 99; *B.* **11**, 1939; **12**, 693; NEY, *B.* **21**, 2448; LIST) sowie ein harziges Nebenprodukt (G., Ж. **11**, 99; **13**, 26 Anm.; *B.* **11**, 1939), ferner α-, β- und γ-Dinitrodesoxybenzoin; wendet man auf 1 Tl. Desoxybenzoin 5 Tle. rauchende Salpetersäure (D: 1,47—1,475) unter Kühlung an, so erhält man 4'-Nitro-desoxybenzoin; nimmt man 7—8 Tle. rauchende Salpetersäure (D: 1,49) und kühlt nicht unter 20° oder 5 Tle. rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unter Eiskühlung, so entsteht nur das Gemisch der drei Dinitrodesoxybenzoine, wobei im letzten Falle die α-Verbindung weit überwiegt (G., Ж. **13**, 23; *B.* **14**, 2067). Leitet man Luft durch eine siedende Lösung von Desoxybenzoin in überschüssigem Anilin, so erhält man Benzil (WACHTER, *B.* **25**, 1732). Desoxybenzin geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 180° in Stilben und dann in Dibenzyl über (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 61). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Stilben (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1386). Behandelt man Desoxybenzoin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Säure mit Zink, so erhält man die beiden β.γ-Dioxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butane („α- und β-Desoxybenzoinpinakon") (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 62; WISLICENUS, BLANK, *A.* **248**, 11). Eben diese bilden sich durch Behandlung von Desoxybenzoin mit Zinkstaub und alkoh. Kali (SAGUMENNY, Ж. **4**, 353; *B.* **5**, 1102; vgl. WI., BL., *A.* **248**, 5, 9) sowie bei der Reduktion des Desoxybenzoins mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung neben Phenyl-benzyl-carbinol (LI., SCHWA., *A.* **155**, 62; vgl. WI., BL., *A.* **248**, 9). Bei Einw. von Natrium auf die Benzollösung des Desoxybenzoins bildet sich dessen Natriumverbindung neben Phenyl-benzyl-carbinol und dem hochschmelzenden β.γ-Dioxy-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 20). Desoxybenzoin liefert mit der gleichmolekularen Menge Brom in äther. Lösung ms-Brom-desoxybenzoin (LI., SCHWA., *A.* **155**, 68); mit überschüssigem Brom entsteht sowohl in äther. Lösung (LI., SCHWA., *A.* **155**, 70) wie bei direktem Zusatz zu der geschmolzenen Verbindung (ZININ, *A.* **126**, 220) ms.ms-Dibrom-desoxybenzoin. Behandelt man eine Lösung von Desoxybenzoin in alkoh. Natriumäthylatlösung mit salpetriger Säure, entwickelt aus $NaNO_2 + H_2SO_4$, oder mit Isoamylnitrit, so erhält man das α-Benzilmonooxim (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1303). Nitrierung des Desoxybenzoins s. oben. Bei Einw. von freiem Hydroxylamin auf Desoxybenzoin in alkoh. Lösung erhält man Desoxybenzoinoxim (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1298; GÜNTHER, *A.* **252**, 68). Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g Desoxybenzoin mit 1,3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen absolut. Alkohol auf 140° erhält man Desoxybenzoinhydrazon (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 136). Durch Behandlung von Desoxybenzoin mit PCl_5 erhält man flüssiges α-Chlor-stilben (ZININ, *A.* **149**, 375). Durch Erwärmen von Desoxybenzoin mit PCl_5 und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum gewinnt man festes α-Chlor-stilben (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 220). Desoxybenzoin gibt beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf ca. 200° Stilben (STOERMER, *B.* **36**, 3987). Erhitzt man Desoxybenzoin mit Schwefel auf 220° und steigert die Temperatur allmählich auf 260°, so entsteht Tetraphenylthiophen (Syst. No. 2377) (ZIEGLER, *B.* **23**, 2473). Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Desoxybenzoin mit 2 Tln. trocknem Ammoniumformiat im Druckrohr auf 220—230° und 2-stdg. Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali erhält man α-Amino-α.β-diphenyl-äthan (Syst. No. 1734) (LEUCKART, JANSSEN, *B.* **22**, 1409). Desoxybenzoin liefert bei 3-stdg. Kochen mit 70%iger wäßr. Kalilauge Benzoesäure und Toluol (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1983 Anm.). Bleibt Desoxybenzoin mit einer alkoh. Lösung von Ätzkali an der Luft stehen, so werden Benzoesäure und α.ε-Dioxo-α.β.γ.δ.ε-pentaphenylpentan (Benzamaron) (Syst. No. 692) gebildet (ZININ, *J.* **1870**, 586; KNOEV., WEISSGERBER,

B. **26**, 436). Erhitzt man Desoxybenzoin mit alkoh. Kali im Rohr auf 150°, so erhält man Phenyl-benzyl-carbinol und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ („Diäthylcarbobenzonsäure") (S. 434) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 63; SAGUMENNY, *A.* **184**, 163; ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1392; *A.* **261**, 299); steigert man bei dieser Reaktion die Temperatur über 175°, so bilden sich Stilben und Benzoesäure (SAGUMENNY, *A.* **184**, 163). Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit Natriumäthylat (aber nicht mit Natriummethylat) auf 170° entstehen Phenylbenzyl-carbinol und Stilben (SUDBOROUGH, *Soc.* **67**, 604).

Erwärmt man eine Lösung von Desoxybenzoin in alkoh. Natriumäthylat mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade, so entsteht ms-Methyl-desoxybenzoin (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1297). Desoxybenzoin bleibt beim Kochen mit Äthyljodid und Silberoxyd größtenteils unverändert; es entsteht etwas Bidesyl (LANDER, *P. Ch. S.* Nr. 235). Bei der Kondensation von Desoxybenzoin mit Benzaldehyd mittels HCl bilden sich je nach den Versuchsbedingungen ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin, Benzamaron (Syst. No. 692), Isobenzaldesoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3898) sowie Benzaldesoxybenzoin $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (KOHLER, *Am.* **36**, 182). Die beiden letztgenannten Verbindungen bilden sich, wenn man gleiche Teile der Komponenten mit HCl bei 100° behandelt (Ko.), die drei erstgenannten, wenn man mit äquimolekularen Mengen unter Kühlung arbeitet (St., N.). Eben diese drei bilden sich bei Verwendung eines Überschusses von Benzaldehyd (ca. 2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin) bei niedrigerer Temperatur; arbeitet man bei 18—20°, so wird die Bildung des Benzamarons fast ganz vermieden und die Ausbeute an ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin gesteigert; leitet man aber bei 75—80° längere Zeit HCl ein, so ist Isobenzaldesoxybenzoin das Hauptprodukt (St., N.). Verwendet man zur Kondensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin alkoh. Kali, so erhält man die beiden stereoisomeren α.ε-Dioxo-α.β.γ.δ.ε-pentaphenyl-pentane, d. s. Benzamaron und Isobenzamaron (Syst. No. 692), neben etwas Benzaldesoxybenzoin (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 437; vgl. JAPP, KLINGEMANN, *B.* **21**, 2935); letzteres entsteht in reichlicher Menge bei Anwendung eines großen Überschusses von Benzaldehyd (KN., WEI., *B.* **26**, 442). Die Kondensation mittels Natriumäthylats liefert je nach den Versuchsbedingungen Benzamaron, Benzaldesoxybenzoin, Isobenzaldesoxybenzoin und Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$ bezw. Amarsäureanhydrid $C_{23}H_{20}O_2$ (s. bei Benzamaron, Syst. No. 692) (KLINGEMANN, *B.* **26**, 818; *A.* **275**, 67; vgl. STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3901). Desoxybenzoin kondensiert sich mit m-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von HCl zu ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377), bei Gegenwart von alkoh. Kali zu α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-pentan (m-Nitro-benzamaron) (KLI., *A.* **275**, 58). Aus Desoxybenzoin, Acetophenon und alkoh. Kali entsteht eine Verbindung $C_{36}H_{28}O_3$ (S. 434) (KLI., *A.* **275**, 81). Läßt man äquimolekulare Mengen von Desoxybenzoin, ms-Brom-desoxybenzoin und Natriumäthylat in alkoh. Lösung aufeinander einwirken, so resultiert Bidesyl neben Isobidesyl (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1357). Durch Kondensation von Chloressigsäureäthylester mit Desoxybenzoin bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge erhält man Desylessigsäure (Syst. No. 1299) (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1305); bessere Ausbeuten an dieser erzielt man bei Ersatz des Chloressigsäureäthylesters durch Bromessigsäureäthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1350; THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 164 Anm.) oder Jodessigsäureäthylester (KN., *B.* **21**, 1350). Bei Behandlung gleichmolekularer Mengen Desoxybenzoin und Benzylcyanid, gelöst in Alkohol, mit etwas Natriumäthylat entsteht das Nitril der α.β-Diphenyl-β-benzyl-acrylsäure (Syst. No. 957) (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 547). Aus Desoxybenzoin und Brommalonsäureester entsteht bei Behandlung mit alkoh. Natriumäthylatlösung (infolge intermediärer Bildung von ms-Bromdesoxybenzoin) Bidesyl (KN., *B.* **21**, 1356). Mit Cyanessigester kondensiert sich Desoxybenzoin bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung zu β-Phenyl-β-benzyl-α-cyan-acrylsäureäthylester (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 549). Gießt man eine mäßig warme Lösung von Desoxybenzoin in Bernsteinsäurediäthylester zu einer äther. Suspension von alkoholfreiem Natriumäthylat, dampft den Äther ab und verseift das Reaktionsprodukt mit Barytwasser oder Natronlauge, so resultiert γ-Phenyl-γ-benzal-brenzweinsäure (Syst. No. 994) (STOBBE, *A.* **308**, 70; STOBBE, RUSSWURM, *A.* **308**, 156). Beim Einleiten von CO_2 in die äther. Lösung von Desoxybenzoinnatrium bildet sich ein Produkt, welches mit Hydroxylamin eine Verbindung $C_{15}H_{11}O_2N$ (Nadeln, F: 159,5°) liefert (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 21). Läßt man eine äther. Lösung von Thiophosgen auf eine Lösung von Desoxybenzoin in alkoh. Natriumäthylatlösung einwirken, so resultiert Desaurin $\frac{C_6H_5 \cdot CO}{C_6H_5}{>}C:C{<}\frac{S}{S}{>}C:C{<}\frac{CO \cdot C_6H_5}{C_6H_5}$ (Syst. No. 2777) (BERGREEN, *B.* **21**, 350; vgl. V. MEYER, *B.* **23**, 1571[1]). Auch beim Kochen eines Gemisches von Desoxybenzoin und 4 Mol.-Gew. KOH mit der 15—20-fachen Menge Schwefelkohlenstoff erhält man Desaurin (V. MEYER, WEGE, *B.* **24**, 3536; WACHTER, *B.* **25**,

[1]) Vgl. ferner die Arbeit von KELBER, SCHWARZ (*B.* **45**, 137), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

1728). Desoxybenzoin reagiert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in wäßr.-alkoh. alkal. Lösung unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_5(OH)^2(:O)^1[:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]^4$ bezw. $C_{10}H_5(:O)_2^{1.2}[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]^4$ (Syst. No. 787) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129). Gibt mit 1 Mol-Gew. Methylmagnesiumjodid in der Kälte Methyl-phenyl-benzyl-carbinol, mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in der Wärme α-Methyl-stilben (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1448).

$NaC_{14}H_{11}O$. *B.* Bei 14-tägiger Einw. von Natrium auf eine Lösung von Desoxybenzoin in 2 Tln. Benzol (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 10). Blaßgelb. Sehr hygroskopisch.

Umwandlungsprodukte des Desoxybenzoins, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 5 g Desoxybenzoin mit 3 g Acetophenon und 1 g KOH, gelöst in Alkohol im offenen Kolben (KLINGEMANN, *A.* **275**, 81). — Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 198° (nach vorhergehendem Erweichen).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ („Diäthylcarbobenzonsäure"[1]). *B.* Neben Phenylbenzyl-carbinol beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit alkoh. Alkalilauge auf 150° im Druckrohr (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 63, 66). — *Darst.* Man erhitzt 25 g Desoxybenzoin mit einer Lösung von 5 g KOH in 50 g 95%igem Alkohol im Druckrohr auf 150°, gießt in Wasser, destilliert den Alkohol ab, filtriert, engt ein und zersetzt das abgeschiedene Kaliumsalz in wäßr. Lösung mit Essigsäure (SAGUMENNY, *A.* **184**, 164). — Nadeln (aus konz. äther. Lösung), Platten (aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten). F: 103—104° (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* **20**, 1393), 102° (S.). Kp_{11}: 238—240° (geringe Zers.) (A., B., *B.* **20**, 1392; *A.* **261**, 300). Leicht löslich in Äther und Eisessig, ziemlich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem (L., SCH.). Unlöslich in Ammoniak und Sodalösung (A., B.), löslich in Natronlauge (S.) und konz. Kalilauge (A., B.). — Gibt bei 3-tägigem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,18) eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$ (s. u.) (A., B., *A.* **261**, 302). Wird beim Eintragen in 5 Tle. eisgekühlte rauchende Salpetersäure in ein Dinitroderivat $C_{18}H_{16}O_6N_2$ (s. u.) übergeführt (S.). Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Stilben (A., B., *A.* **261**, 301). Wird von Natriumamalgam in Alkohol nicht angegriffen (L., SCH.). Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° oder Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 : 4) in „Isodiäthylcarbobenzonsäure" verwandelt (L., SCH.). Diese entsteht auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (A., B., *A.* **261**, 301). Erhitzt man 2 Tle. „Diäthylcarbobenzonsäure" mit 1 Tl. KOH auf 215°, so erhält man neben Benzoesäure eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$[2]) (Syst. No. 944) (S.; A., B., *A.* **261**, 302). „Diäthylcarbobenzonsäure" reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (A., B., *A.* **261**, 300). — $AgC_{18}H_{17}O_2$. Weißer amorpher Niederschlag (S.).

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$. *B.* Aus „Diäthylcarbobenzonsäure" mit Alkohol und HCl (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 300). — Flüssig. Kp_{11}: 207—209°.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_{18}H_{16}O_2(NO_2)_2$ („Dinitrodiäthylcarbobenzonsäure"). *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. „Diäthylcarbobenzonsäure" in 5 Tle. eisgekühlte rauchende Salpetersäure (SAGUMENNY, *A.* **184**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. 1 Tl. löst sich in 26 Tln. siedendem 95%igem Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen von „Diäthylcarbobenzonsäure" mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,18) (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 302). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ („Isodiäthylcarbobenzonsäure"[3]). *B.* Bei 1½-stdg. Erhitzen von „Diäthylcarbobenzonsäure" mit rauchender Salzsäure auf 180° oder bei 2-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 4 Tle. Wasser) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 67). Beim Kochen von „Diäthylcarbobenzonsäure" mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (ANSCHÜTZ, BERNS, *A.* **261**, 301). — Prismen (aus Alkohol). F: 132—134° (L., SCH.).

---

[1]) Diese Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 257) als β-Methyl-γ.δ-diphenyl-n-valerolacton erkannt worden.

[2]) Für diese Säure ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN (*A.* **405**, 85) die Konstitution $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bewiesen worden.

[3]) Für diese Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 260) die Konstitution als β-Methyl-γ-phenyl-γ-benzyl-butyrolacton wahrscheinlich gemacht worden.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ („α-Dipropylcarbobenzonsäure“[1]). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Desoxybenzoin mit 11 Tln. einer Lösung von 1 Tl. KOH in 10 Tln. Propylalkohol im Druckrohr auf 150°, neben der isomeren „β-Dipropylcarbobenzonsäure“ (SAGUMENNY, *A.* **184**, 166). — Blättrige Krystalle. F: 139°. 1 Tl. löst sich in 5 Tln. siedendem 95%igem Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_{20}H_{20}O_2(NO_2)_2$ („Dinitro-α-dipropylcarbobenzonsäure“). *B.* Beim Eintragen von „α-Dipropylcarbobenzonsäure“ in 5 Tle. eisgekühlte rauchende Salpetersäure (SAGUMENNY, *A.* **184**, 171). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176°. 1 Tl. löst sich in 40 Tln. siedendem 95%igem Alkohol; sehr wenig in kaltem Alkohol löslich.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_2$ („β-Dipropylcarbobenzonsäure“[2]). *B.* Siehe „α-Dipropylcarbonsäure“. — Anscheinend oktaedrische Krystalle. F: 90° (SAGUMENNY, *A.* **184**, 168) Löslich in ½ Tl. siedendem 95%igem Alkohol. In kaltem Äther viel leichter löslich als „α-Dipropylcarbobenzonsäure“. Verharzt bei Behandlung mit Salpetersäure.

Verbindung $C_{22}H_{26}O_2$ („Diisobutylcarbobenzonsäure“[3]). *B.* Entsteht, neben Phenyl-benzyl-carbinol, beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit isobutylalkoholischem Kali im Druckrohr auf 140—142° (SAGUMENNY, *A.* **184**, 169). — Tafeln. F: 148°. 1 Tl. löst sich in 20 Tln. siedendem 95%igem Alkohol.

Funktionelle Derivate des Desoxybenzoins.

Desoxybenzoin-oxim, Phenyl-benzyl-ketoxim $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin durch Kochen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1298; GÜNTHER, *A.* **252**, 68). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (V. M., OE.). — Liefert mit PCl_5 in äther. Lösung (G.) sowie bei der Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4307) Phenylessigsäureanilid.

Desoxybenzoin-hydrazon, [Phenyl-benzyl-methylen]-hydrazin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g Desoxybenzoin mit 1,3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen absol. Alkohol auf 140° im Druckrohr (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 136). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 62°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform. — Wird von Jod in alkoh. Lösung zu Phenylbenzylketazin oxydiert. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird Hydrazin abgespalten.

Bis-[phenyl-benzyl-methylen]-hydrazin, Phenylbenzylketazin, symm. Diphenyl-dibenzyl-azimethylen $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 0,7 g Jod in eine alkoh. Lösung von 1 g Desoxybenzoin-hydrazon (C., B., *J. pr.* [2] **52**, 137). Bei 12-stdg. Erhitzen der Verbindung $\left[\begin{smallmatrix}HN\\HN\end{smallmatrix}\!\!>C(C_6H_5)-\right]_2$ [4]) (Syst. No. 4025) auf 200° (C., THUN, *J. pr.* [2] **44**, 184). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°; destilliert unzersetzt (C., B.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol (C., T.), Äther, Chloroform (C., B.). — Wird durch Kochen mit (Benzol und) HgO nicht verändert (C., T.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Hydrazin und Desoxybenzoin (C., T.).

Desoxybenzoin-semicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (F. MÜLLER, Dissertation [Leipzig 1903], S. 48). — F: 148° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 360).

---

[1]) Die Substanz ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 231, 249) als ein Gemisch zweier stereoisomerer Formen des α-Methyl-β-äthyl-γ.δ-diphenyl-n-valerolactons erkannt worden, deren eine („α-Dipropylcarbobenzonsäure“) in reinem Zustand bei 152° schmilzt, deren andere (F: 92—93°) mit der „β-Dipropylcarbobenzonsäure“ identisch ist.

[2]) Siehe Anm. 1.

[3]) Die Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 233) als α.α-Dimethyl-β-isopropyl-γ.δ-diphenyl-n-valerolacton erkannt worden.

[4]) Entsprechend den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von FORSTER, ZIMMERLI (*Soc.* **97**, 2161), STAUDINGER, KUPFER (*B.* **44**, 2197), ST., HAMMET (*Helv. chim. Acta* **4**, 217) ist diese Verb. als Benzildihydrazon $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$ aufzufassen.

Substitutionsprodukte des Desoxybenzoins.

Phenyl-[4-chlor-benzyl]-keton, 4'-Chlor-desoxybenzoin $C_{14}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von p-Chlor-phenylessigsäure-chlorid mit Benzol und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 2240). Aus 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin beim 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° (v. WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 379). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 133° (P.-K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform (P.-K.). — Beim Kochen mit CS_2 und Kalilauge entsteht das Desaurin $\frac{C_6H_5\cdot CO}{C_6H_4Cl}>C:C<\frac{S}{S}>C:C<\frac{CO\cdot C_6H_5}{C_6H_4Cl}$ (P.-K.; vgl. V. MEYER, *B.* **23**, 1571).

Phenyl-[α-chlor-benzyl]-keton, ms-Chlor-desoxybenzoin, Desylchlorid $C_{14}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von höchstens 5 g ms-Dichlor-desoxybenzoin in verd. Essigsäure (3 Tle. Eisessig + 1 Tl. Wasser) auf 70—80° und Eintragen von Eisenpulver; die Reduktion erfordert 1—2 Minuten (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1163). Durch Erwärmen von Benzoin mit Thionylchlorid (SCHROETER, *B.* **42**, 2348). Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von Phenyl-benzoyl-diazomethan $C_6H_5\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572) (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 548). — Nadeln; Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 66° zu erweichen und schmilzt bei 68,5° (SCH.); F: 65° (C., L.). Zersetzt sich bei der Destillation (L.). Unlöslich in Alkalien (L.). — Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Benzil oxydiert (L.). Wird durch Essigsäure und Eisen bei längerer Einw. und höherer Temperatur zu Desoxybenzoin reduziert (L.). Liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ ω.ω-Diphenyl-acetophenon (S. 522) (ANSCHÜTZ, FÖRSTER, *A.* **368**, 93).

[3-Chlor-phenyl]-[3-chlor-benzyl]-keton, 3.3'-Dichlor-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-benzil beim Einleiten von H_2S in die alkoh.-ammoniakalische Lösung (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Phenyl-[α.α-dichlor-benzyl]-keton, ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin, Chlorobenzil $C_{14}H_{10}OCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 (ZININ, *A.* **119**, 177). Beim Behandeln von Benzoin mit viel PCl_5 (REDSKO, Ж. **21**, 428; *B.* **22** Ref., 760). — Prismen oder Tafeln (aus Äther). F: 61° (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1162), 61—62° (R.). Kp_{45}: 229—232° (korr.); Kp_{20}: 217° (korr.) (R.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (Z., *A.* **119**, 178). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid (Z., *A.* **119**, 178). Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung fast glatt in Desoxybenzoin über (Z., *A.* **149**, 375; THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 163). Wird dagegen in essigsaurer Lösung von Zinkstaub zuerst zu Desoxybenzoin und dann zu Stilben reduziert (ZININ, *J.* **1880**, 614). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 180° in Benzil und Salzsäure (Z., *A.* **149**, 374). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure Benzil (Z., *A.* **119**, 178). Reagiert mit alkoh. Silbernitratlösung unter Bildung von Benzil und AgCl (Z., *A.* **119**, 179). Wird von alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und Benzaldehyd gespalten (Z., *A.* **119**, 179). Wird von PCl_5 im Druckrohr bei 200° in α.α.α'.α'-Tetrachlor-dibenzyl übergeführt (Z., *A.* **149**, 375; L.). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol, Benzil, Äthylchlorid und HCl (Z., *A.* **149**, 375).

Phenyl-[α-brom-benzyl]-keton, ms-Brom-desoxybenzoin, Desylbromid $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen der gleichmolekularen Menge Brom in eine ätherische Lösung von Desoxybenzoin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 68). Beim Bromieren von Desoxybenzoin in CS_2-Lösung unter Einleiten von CO_2 (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1355). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 50° (L., SCH.), 54—55° (K.). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (L., SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Benzil, Desoxybenzoin und HBr (L., SCH.). Auch beim Vermischen mit alkoh. Silbernitratlösung wird alles Brom (als AgBr) abgeschieden (L., SCH.).

Phenyl-[α.α-dibrom-benzyl]-keton, ms.ms-Dibrom-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CBr_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf geschmolzenes Desoxybenzoin (ZININ, *A.* **126**, 221) oder auf eine äther. Lösung von Desoxybenzoin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 70). Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenyl-benzoyl-

diazomethan $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572) in Chloroform (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 547). — Prismen (aus 85%igem Alkohol); Würfel (aus Äther). F: 112° (C., L.). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol (L., SCH.). — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung in Desoxybenzoin und Phenylbenzyl-carbinol über (L., SCH.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Benzil und HBr (L., SCH.; C., L.). Gibt in alkoh. Lösung mit Silbernitrat quantitativ AgBr neben Benzil (Z.; L., SCH.).

Phenyl-[2-nitro-benzyl]-keton, 2′-Nitro-desoxybenzoin $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von Desoxybenzoin in eisgekühlte rauchende Salpetersäure (PICTET, *B.* **19**, 1064; LIST, *B.* **26**, 2452), neben 4′-Nitro-desoxybenzoin (GOLUBEW, Ж. **11**, 99; *B.* **11**, 1939; LIST, *B.* **26**, 2453), einem harzigen Nebenprodukt (G., Ж. **11**, 99; **13**, 26 Anm.; *B.* **11**, 1939), Benzil und Benzoin (L.). Man behandelt das durch Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt mit Äther, dampft die äther. Lösung ein, bringt das verbleibende Öl durch längeres Stehen in der Kälte zum Krystallisieren und krystallisiert die abgesaugten Krystalle fraktioniert aus Eisessig und Alkohol um (L.). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 73—74° (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (L.). — Wird von CrO_3 in Eisessig zu 2-Nitro-benzil oxydiert (L.). Wird von Zinkstaub und Ammoniak in 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) übergeführt (P.; L.). Die alkoh. Lösung gibt bei Zusatz von Kalilauge eine blaue Färbung (L.).

Oxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2′-Nitro-desoxybenzoin beim Kochen mit alkoh.-alkal. Hydroxylaminlösung oder beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Druckrohr auf 120° (LIST, *B.* **26**, 2453). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. In Alkalien mit roter Farbe löslich.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-keton, 4′-Nitro-desoxybenzoin $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenylessigsäure-chlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **25**, 2242). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. geschmolzenes Desoxybenzoin in Mengen zu ca. 0,3 g in 5 Tle. durch Eiswasser gekühlte rauchende Salpetersäure (D: 1,47—1,475) ein und fällt die Lösung mit Eiswasser; den Niederschlag wäscht man erst mit Wasser, dann mit Äther (GOLUBEW, Ж. **11**, 99; *B.* **11**, 1939). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 145° (P.-K.), 140—142° (G., Ж. **11**, 99; *B.* **11**, 1939). Löslich in 597 Tln. kaltem und 22,5 Tln. kochendem 95%igem Alkohol (G., Ж. **11**, 99; *B.* **12**, 693). Sehr wenig löslich in siedendem Äther, reichlich in siedendem Eisessig (G., Ж. **11**, 99; *B.* **12**, 693). — Wird von CrO_3 (in Eisessig) zu 4-Nitro-benzil (LIST, *B.* **26**, 2456) oder zu Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure (G., Ж. **11**, 100; *B.* **12**, 693) oxydiert. Wird von Zinn und Salzsäure zu 4′-Amino-desoxybenzoin reduziert (G., Ж. **11**, 101; *B.* **11**, 1939). Gibt mit alkoh. Kali violette Färbung (G., Ж. **11**, 100; *B.* **12**, 693; P.-K.).

Oxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4′-Nitro-desoxybenzoin beim Kochen mit alkoh.-alkal. Hydroxylaminlösung oder durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 120° im Druckrohr (LIST, *B.* **26**, 2453). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (NEY, *B.* **21**, 2449), 105° (L.).

Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton, 2′.4′-Dinitro-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man setzt die Natriumverbindung des Benzoylessigesters in Äther auf dem Wasserbade mit 4-Brom-1.3-dinitro-benzol um, löst den erhaltenen rohen [2.4-Dinitro-phenyl]-benzoylessigester in konz. Schwefelsäure und verdünnt, ohne zu kühlen, mit Wasser (BORSCHE, *B.* **42**, 611). Man setzt die Natriumverbindung des 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-methylesters in Alkohol mit Benzoylchlorid um und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure (B., *B.* **42**, 1315). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 136—137° (B., *B.* **42**, 611). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und einer Lösung von HCl in Eisessig 6-Amino-2-phenyl-indol (B., *B.* **42**, 611). Löst sich in verd. Natronlauge nur langsam mit rotvioletter Farbe (B., *B.* **42**, 611).

x.x-Dinitro-desoxybenzoin, α-Dinitrodesoxybenzoin, wohl 4.3′- oder 3.4′-Dinitro-desoxybenzoin[1]), $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben wenig β- und γ-Dinitrodesoxybenzoin beim allmählichen Eintragen von 4 g geschmolzenem Desoxybenzoin in 20 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,51) (GOLUBEW, Ж. **13**, 23;

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigen KLIEGL, HAAS (*B.* **44**, 1213), daß diese Substanz ein 2.2′-Dinitro-desoxybenzoin enthaltendes Gemisch ist.

B. **14**, 2067). Man gießt die Lösung in Eiswasser, wäscht den Niederschlag erst mit kaltem und heißem Wasser, behandelt ihn dann mit Äther und krystallisiert ihn, um beigemengtes Harz zu entfernen, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Dann löst man das Gemenge in kochendem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Alkohol und erhält, durch Abkühlen, zunächst gelbe Nadeln des γ-Dinitrodesoxybenzoins. Man gießt ab und sammelt die später sich ausscheidenden Nadeln des α- und γ-Dinitrodesoxybenzoins, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. β- und γ-Dinitrodesoxybenzoin entstehen nur in sehr kleiner Menge. Bildet sich auch neben α- und β-Dinitrodesoxybenzoin beim Auflösen des harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des 4'-Nitro-desoxybenzoins in 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,48) (G.). — Gelbliche Nadeln. F: 112—114°. Löslich in 565 Tln. kalten und in 12 Tln. kochenden 95%igen Alkohols; leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in kochendem Äther. — Gibt mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 205° schmelzendes Dinitro-benzil, sowie m- und p-Nitro-benzoesäure. Gibt mit der geringsten Menge alkoh. Alkalilösung eine rosaviolette Färbung.

x.x-Dinitro-desoxybenzoin, β-Dinitrodesoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$. *B.* s. o. bei α-Dinitrodesoxybenzoin. — Gelbliche Nadeln. F: 124—125° (Golubew, Ж. **13**, 27; *B.* **14**, 2068). Löslich in 780 Tln. kalten und in 24 Tln. kochenden 95%igen Alkohols; in kochendem Benzol oder Eisessig weniger löslich als α-Dinitrodesoxybenzoin. — Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitro-benzoesäure und eine bei ca. 140° schmelzende Verbindung. Gibt mit Zinn und Salzsäure eine krystallisierte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisiertes Platindoppelsalz der Formel $2C_{14}H_{14}$ oder $_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ entspricht. Liefert mit der geringsten Menge alkoh. Alkalilösung eine rosaviolette Färbung.

x.x-Dinitro-desoxybenzoin, γ-Dinitrodesoxybenzoin, wohl 3.4'- oder 4.3'-Dinitro-desoxybenzoin[1]), $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Siehe α-Dinitrodesoxybenzoin. — Gelbliche Nadeln. F: 154—155° (Golubew, Ж. **13**, 28; *B.* **14**, 2068). Löslich in 1497 Tln. kalten und in 53 Tln. kochenden 95%igen Alkohols; in kochendem Benzol und Eisessig noch weniger löslich als β-Dinitrodesoxybenzoin. — Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure wird nur das bei 205° schmelzende Dinitro-benzil erhalten. Gibt mit Zinn und Salzsäure eine krystallisierte, oberhalb 280° schmelzende Base. Gibt mit der geringsten Menge alkoh. Alkalilösung eine rosaviolette Färbung.

2. ***1-Benzylmethylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-benzylmethylen-benzol-dihydrid-(1.4), p-Benzochinon-benzylmethid*** („Phenyläthylidenchinon") $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>CO$.

1-[(α-Brom-benzyl)-methylen]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), p-Benzochinon-[α-brom-benzyl]-methid $C_{14}H_{11}OBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:C_6H_4:O$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-4-oxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 683) in Aceton durch Fällen mit Wasser (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 122). — Hellgelbes amorphes Pulver. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien. — Liefert mit $SnCl_2$ 4-Oxy-stilben. Wird von Methylalkohol, Essigsäure oder Wasser zersetzt.

3.5 - Dibrom - 1 - [(α - brom - benzyl) - methylen] - cyclohexadien - (2.5) - on - (4), 2.6 - Dibrom - p - benzochinon - [(α - brom - benzyl) - methid] - (4) $C_{14}H_9OBr_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CH:CBr\\CH:CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus einer Acetonlösung von 3.5.α.α'-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl beim Ausfällen mit Wasser (Z., G., *A.* **349**, 114). — Gelb, amorph. Sintert bei 140°; F: 190° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Benzin. — Addiert HBr unter Bildung von 3.5.α.α'-Tetrabrom-4-oxy-dibenzyl.

3. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-äthan, Diphenylacetaldehyd*** $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ vom Schmelzpunkt 131—132° (Syst. No. 2684) durch ½-stdg. Kochen von Hydrobenzoin mit 20 Tln. 20%iger Schwefelsäure (Breuer, Zincke, *A.* **198**, 156, 182). Erhitzt man 5 g Hydrobenzoin mit 30 g 20%iger Schwefelsäure 8 Stdn. lang im Druckrohr auf 200—210°, so entsteht nur Diphenylacetaldehyd (Weise, *A.* **248**, 38). Entsteht neben der Verbindung $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ vom Schmelzpunkt 101—102,5° (Syst. No. 2684) bei ½-stdg. Kochen von 1 Tl. Isohydrobenzoin mit 20 Tln. 20%iger Schwefelsäure (Br., Z.). Durch Erhitzen von α.α-Diphenyl-äthylenglykol mit

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben Kliegl, Haas (*B.* **44**, 1213) diese Verb. als 2.2'-Dinitro-desoxybenzoin erkannt.

20%iger Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2293; TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 344). Aus α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther durch längeres Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2293). Durch 4-stdg. Erhitzen von α.α-Diphenyl-äthylenglykol-α'-äthyläther mit 2 Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure auf 110—115° (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 306; So., *A. ch.* [8] **9**, 554). Aus asymm. Diphenyl-äthylenoxyd durch Destillation im Vakuum (KLAGES, KESSLER, *B.* **39**, 1755). Durch Erhitzen von asymm. Diphenyläthylenoxyd mit konz. Disulfitlösung und Zerlegen der entstandenen Disulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (KL., KE.). Bei mehrstündigem Stehen von Äthyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-äther (Bd. VI, S. 696) mit dem 4-fachen Vol. mit HCl gesättigten Eisessigs (BUTTENBERG, *A.* **279**, 330). Entsteht neben anderen Verbindungen aus α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Syst. No. 1787) und salpetriger Säure (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3181). — Dünnflüssiges, farbloses Öl von schwachem Geruch. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315° (BR., Z.). Kp_{28}: 168—172° (BU.); Kp_{15}: 170—175° (T.); Kp_{14}: 173—175° (So.); Kp_{10}: 168—170° (BÉ., So.; So.); Kp_9: 166° (KL., KE.). D^0: 1,1187; D^{19}: 1,1048 (BÉ., So., *Bl.* [3] **31**, 307); D_4^{21}: 1,1061 (KL., KE.). So gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (BR., Z.). n_D^{19}: 1,58990 (BÉ., So., *Bl.* [3] **31**, 307); n_D^{21}: 1,5920 (KL., KE.). — Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, feuchtem Silberoxyd — zu CO_2 und Benzophenon oxydiert (BR., Z.). Mit alkoh. Kali entstehen Benzhydrol, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure (BR., Z.). Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Wasser (BR., Z.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst (BR., Z.).

Oxime $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot OH$.

a) Oxim vom Schmelzpunkt 120°. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd bei 1/2 stdg. Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung oder bei längerem Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin allein (AUWERS, *B.* **24**, 1780). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120° (A.; STOERMER, *B.* **39**, 2293).

b) Oxim vom Schmelzpunkt 106°. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) unter Zusatz von überschüssiger Pottasche bei 1-stdg. Stehen in wäßr.-alkoh. Lösung (KLAGES, KESSLER, *B.* **39**, 1755). — Krystalle (aus Ligroin). F: 106°.

Azin $C_{28}H_{24}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Diphenylacetaldehyd und Hydrazinsulfat in schwach angesäuertem Wasser (KL., KE., *B.* **39**, 1756). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

Semicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylacetaldehyd und Semicarbazid in Alkohol (KL., KE., *B.* **39**, 1756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (KL., KE.), 161° (TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 344), 162° (STOERMER, *B.* **39**, 2293). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Wasser und Äther (ST.).

Bis-[4-chlor-phenyl]-acetaldehyd $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH\cdot CHO$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-α.α'-dioxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1006) durch 36-stdg. Erhitzen mit der 15-fachen Gewichtsmenge 35%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 150—160° (MONTAGNE, *R.* **21**, 36). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **38**, 96; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 117). F: 149° (M.). — Wird durch CrO_3 zu 4.4'-Dichlor-benzophenon oxydiert (M.).

4. ***a-Oxo-2-methyl-diphenylmethan, 2-Benzoyl-toluol, Phenyl-o-tolyl-keton, 2-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 8—10-stdg. Erhitzen von Toluol und Benzoesäure mit P_2O_5 auf etwa 200—220°, neben Phenyl-p-tolyl-keton (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 538; THÖRNER, *A.* **189**, 84). Aus Benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$, neben viel Phenyl-p-tolyl-keton (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 466). — *Darst.* Aus Benzol und o-Toluylsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2805). — Wird bei —18° nicht fest (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2301). Kp: 306—307° (A., R.); Kp_{722}: 295° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2805); Kp_{735}: 312—315° (SMITH, *B.* **24**, 4046). — Liefert bei 8-tägigem Kochen viel Anthracen, aber keine Spur Anthrachinon (A., R.). Wird Phenyl-o-tolyl-keton in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Anthrachinon (BEHR, VAN DORP, *B.* **6**, 754). Geht beim Behandeln mit Chromsäuregemisch in o-Benzoyl-benzoesäure über; beim Oxydieren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Anthrachinon (B., v. D., *B.* **7**, 16). Liefert beim Überleiten über erhitzten Zinkstaub Anthracen (B., v. D., *B.* **6**, 754). Chlor erzeugt bei 110—120° ms.ms-Dichlor-anthron (S. 475) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1479).

Oxime $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) anti-Phenyl-o-tolyl-ketoxim, syn-o-Tolyl-phenyl-ketoxim $C_{14}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von Phenyl-o-tolyl-keton mit stark alkal. Hydroxylaminlösung, neben viel anti-o-Tolyl-phenyl-keton; man trennt die durch Essigsäure

ausgefällten Oxime durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lösung mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4047). — F: 69°.

b) syn-Phenyl-o-tolyl-ketoxim, anti-o-Tolyl-phenyl-ketoxim $C_{14}H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 10 tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von Phenyl-o-tolyl-keton mit überschüssiger alkal. Hydroxylaminlösung (S., *B.* **24**, 4046). — F: 105°. Behandelt man erst mit PCl_5 und dann mit Wasser, so entsteht o-Toluylsäureanilid.

5. ***a-Oxo-3-methyl-diphenylmethan, 3-Benzoyl-toluol, Phenyl-m-tolyl-keton, 3-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2300). Bei der Oxydation von m-Benzyl-toluol (Bd. V, S. 607) mit verd. Salpetersäure oder $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (SENFF, *A.* **220**, 251). — Flüssig. Kp: 305—311° (A., R.); Kp_{745}: 314—316° (korr.) (SE.); Kp_{723}: 311—313° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2807). $D^{17,5}$: 1,088 (SE.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (SE.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch m-Benzoyl-benzoesäure (SE.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Phenyl-m-tolyl-methan (A., R.).

Oxim $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-m-tolyl-keton mit stark alkal. Hydroxylaminlösung (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* **24**, 2807). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101°.

x.x-Dinitro-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dinitro-3-methyl-diphenylmethan (Bd. V, S. 607), gelöst in Eisessig, mit CrO_3 (SENFF, *A.* **220**, 236). — Prismen (aus Eisessig). F: 145°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig oder Alkohol.

6. ***a-Oxo-4-methyl-diphenylmethan, 4-Benzoyl-toluol, Phenyl-p-tolyl-keton, 4-Methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-p-tolyl-methan mit Dichromatmischung (ZINCKE, *A.* **161**, 108; vgl. PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **7**, 982). Durch Behandlung von Phenyl-p-tolyl-methan mit CrO_2Cl_2 in CS_2-Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (WEILER, *B.* **32**, 1053). Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 3 Tln. Benzoesäure mit 4 Tln. Toluol, 4 Tln. P_2O_5 und 4 Tln. Sand im Druckrohr auf 200—220°, neben Phenyl-o-tolyl-keton (THÖRNER, *A.* **189**, 84; vgl. KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 538). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Toluol und etwas Zink auf 180—200° in geringer Menge (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1243). Reichlich aus Benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2299; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 466), neben wenig Phenyl-o-tolyl-keton (ELBS). Mechanismus der Synthese aus Toluol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$: STEELE, *Soc.* **83**, 1477. Bei der trocknen Destillation eines Gemenges von benzoesaurem und p-toluylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 810). Aus p-Toluylsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2299). — *Darst.* Man tröpfelt 100 g Benzoylchlorid in ein Gemisch aus 1000 g Toluol und 50 g $AlCl_3$ (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 945; H. MEYER, *M.* **28**, 1223). — Dimorph; die stabile Modifikation krystallisiert monoklin prismatisch (BODEWIG, *Ann. d. Physik* **158**, 234; *J.* **1876**, 2; MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 220; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 124), die metastabile Modifikation ditrigonal pyramidal (BOD.; vgl. *Gr.*). Schmelzpunkt der stabilen Modifikation: 59—60°, der metastabilen Modifikation: 55° (ZINCKE; zitiert von BOD.). Die Schmelze der metastabilen Modifikation erstarrt bei Berührung mit einem Krystall der stabilen Modifikation zu dieser, während die Schmelze der stabilen Modifikation bei Berührung mit einem Krystall der labilen Modifikation gleichfalls zur stabilen Modifikation erstarrt (Z.; zitiert von BOD.). Kp_{759}: 326,5° (korr.) (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **6**, 908); Kp_{720}: 311—312° (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2299). Wenig löslich in kaltem Ligroin, mäßig in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 540). — Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoyl-benzoesäure oxydiert (RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 811), desgl. von 4%iger Permanganatlösung (H. MEYER, *M.* **28**, 1224). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in 4-Methyl-diphenylmethan über (ADOR, RILLIET, *B.* **12**, 2299; THÖRNER, *A.* **189**, 102 Anm.). Natriumamalgam bewirkt in alkoh. Lösung Reduktion zu Phenyl p-tolyl carbinol (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 265). Phenyl-p-tolyl-keton wird bei 3-tägigem Erhitzen mit gelbem Schwefelammon und Schwefel auf 310—330° zu 4-Methyl-diphenylmethan reduziert (WILLGERODT, *B.* **20**, 2470). Dieses entsteht auch beim Glühen von Phenyl-p-tolyl-keton mit Zinkstaub (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 18). Läßt sich durch Eintragen der sehr verd. Lösung in 75%igem Alkohol in ein Gemisch von Zink und konz. Salzsäure, rasches Erhitzen zum Kochen und mehrstündiges Erhitzen in symm. Diphenyl-di-p-tolyl-äthylenoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (mit —O— zwischen den beiden C) (Syst. No. 2377) überführen (THÖRNER, *A.* **189**, 108). Erwärmt man dagegen Phenyl-p-tolyl-keton mit einer zur Lösung auch in der Hitze nicht ausreichenden Menge 90%igen Alkohols, gibt Zink und konz. Salzsäure hinzu und

erhitzt 4—5 Tage auf dem Wasserbade, so entsteht ω-Phenyl-ω.ω-di-p-tolyl-acetophenon (Syst. No. 661) (TH., *A.* **189**, 110). Gibt, an Bleikathoden elektrolytisch reduziert, in alkalisch-alkoh. Lösung Phenyl-p-tolyl-carbinol, in alkoh.-schwefelsaurer Lösung bei geringer Stromdichte und niedriger Temperatur Phenyl-p-tolyl-carbinol neben symm. Diphenyl-di-p-tolyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1060), bei höherer Stromdichte und höherer Temperatur nur letzteres (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 783). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Phenyl-p-tolyl-carbinol (MONTAGNE, *R.* **27**, 354). Liefert bei der Chlorierung p-Benzoyl-benzylchlorid, p-Benzoyl-benzalchlorid und p-Benzoyl-benzotrichlorid (TH., *A.* **189**, 85). Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit Natronkalk auf 300—350° in Benzol und p-Toluylsäure (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 540). Liefert bei der Spaltung durch Erhitzen mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen neutralen Lösungsmittels und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser ein Gemisch aus nahezu äquimolekularen Mengen Benzamid und p-Toluylsäureamid (HALLER, BAUER, *C. r.* **147**, 825; *A. ch.* [8] **16**, 148).

$C_{14}H_{12}O + AlCl_3$. Krystalle (BOESEKEN, *R.* **19**, 22).

Oxime $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) *α-Oxim, syn-Phenyl-p-tolyl-ketoxim, anti-p-Tolyl-phenyl-ketoxim* $C_{14}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in verd. Alkohol, neben dem β-Oxim (HANTZSCH, *B.* **23**, 2326; vgl. WEGERHOFF, *A.* **252**, 11; AUWERS, *B.* **23**, 400). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (A.). — Geht beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und wäßr. Alkohol oder auch bloß mit Alkohol auf 140° z. T. in das β-Oxim über (H., *B.* **23**, 2329, 2776). Läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 in äther. Lösung und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser in p-Toluylsäureanilid überführen (H., *B.* **24**, 58; vgl. W.).

Benzyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus syn-Phenyl-p-tolyl-ketoxim beim Stehen mit gleichmolekularen Mengen Benzylchlorid und Natriumäthylat unter Zusatz von etwas Alkohol (HANTZSCH, *B.* **23**, 2330). — Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzyljodid erzeugt.

Acetat $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-p-tolyl-ketoxim mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **23**, 403; HANTZSCH, *B.* **23**, 2777). — Prismen. F: 124—125° (H.), 123—124° (A.).

b) *β-Oxim, anti-Phenyl-p-tolyl-ketoxim, syn-p-Tolyl-phenyl-ketoxim* $C_{14}H_{13}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben dem α-Oxim, wenn man 1 Tl. Phenyl-p-tolyl-keton, 1 Tl. salzsaures Hydroxylamin und 1,7 Tle. NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung über Nacht stehen läßt; man fällt die Lösung mit verd. Salzsäure oder Essigsäure und trennt die Oxime durch fraktionierte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser, wobei zuerst das α-Oxim ausfällt (HANTZSCH, *B.* **23**, 2326). Beim Erhitzen des α-Oxims mit der gleichen Menge salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol auf 140° (H., *B.* **23**, 2329, 2776). — Nadeln. F: 115—116° (H., *B.* **23**, 2328). Viel leichter in Alkohol, Äther usw. löslich als das α-Oxim; zerfließt in gelinde erwärmtem Benzol (H., *B.* **23**, 2328). — Wird durch Einleiten von HCl in seine äther. Lösung nicht verändert (H., *B.* **23**, 2329). Liefert durch Behandlung mit PCl_5 in absol.-äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser p-Toluylsäureanilid und Benzoesäure-p-toluidid (H., *B.* **24**, 58).

Benzyläther $C_{21}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus anti-Phenyl-p-tolyl-ketoxim beim Stehen mit gleichmolekularen Mengen Benzylchlorid und Natriumäthylat unter Zusatz von etwas Alkohol (HANTZSCH, *B.* **23**, 2330), viel glatter mit Benzylbromid (H., *B.* **23**, 2777). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 51°; erheblich leichter löslich in Alkohol als der Benzyläther des α-Oxims (H., *B.* **23**, 2777). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Benzyljodid (H., *B.* **23**, 2331). Wird beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung nicht verändert (H., *B.* **23**, 2331, 2777).

Acetat $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus anti-Phenyl-p-tolyl-phenyl-ketoxim mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **23**, 2777). — Nadeln. Schmilzt zwischen 118° und 122°. Viel leichter löslich in Eisessig als das Acetat des α-Oxims. — Geht sehr leicht, schon beim Erwärmen mit Alkohol, in das Acetat des α-Oxims über.

Phenyl-[4-chlormethyl-phenyl]-keton, 4-Chlormethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzylchlorid $C_{14}H_{11}OCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in auf 100—110° erhitztes Phenyl-p-tolyl-keton (THÖRNER, *A.* **189**, 89). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 97—98°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform,

Benzol, heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Äther. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit alkoh. Silbernitratlösung wird AgCl abgeschieden.

Phenyl-[4-dichlormethyl-phenyl]-keton, 4-Dichlormethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzalchlorid $C_{14}H_{10}OCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in auf 130—140° erhitztes Phenyl-p-tolyl-keton (TH., *A.* **189**, 90). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 94—95°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit Silbernitrat und Alkohol auf 150—160° wird AgCl abgeschieden und daneben Silbernitrat zu Silber reduziert (Übergang des intermediär gebildeten p-Benzoyl-benzaldehyds in p-Benzoyl-benzoesäure). Geht auch bei längerem Kochen mit Alkalilauge in p-Benzoyl-benzoesäure über.

Phenyl-[4-trichlormethyl-phenyl]-keton, 4-Trichlormethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzotrichlorid $C_{14}H_9OCl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von 3 Mol.-Gew. Chlor in auf 150—160° erhitztes Phenyl-p-tolyl-keton (TH., *A.* **189**, 92). — Blättchen (aus Alkohol). F: 111—111,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und Eisessig. Sublimierbar. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalilauge in p-Benzoyl-benzoesäure. Dieselbe Zerlegung erfolgt ziemlich glatt beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180°.

[2-Brom-phenyl]-p-tolyl-keton, 2′-Brom-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}OBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* **27**, 1452). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

Oxim $C_{14}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von [2-Brom-phenyl]-p-tolyl-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol im Druckrohr auf 130° (HEIDENREICH, *B.* **27**, 1452). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 138° bis 140°. — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° entsteht 3-p-Tolyl-indoxazen.

Phenyl-[4-brommethyl-phenyl]-keton, 4-Brommethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzylbromid $C_{14}H_{11}OBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in auf 150° erhitztes Phenyl-p-tolyl-keton (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 946). — Krystalle. F: 96,6°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entsteht p-Benzoyl-benzoesäure.

Phenyl-[4-dibrommethyl-phenyl]-keton, 4-Dibrommethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzalbromid $C_{14}H_{10}OBr_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in Phenyl-p-tolyl-keton bei 170° (B., *Bl.* [3] 15, 949; vgl. DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 953). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86,8° (B.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu p-Benzoyl-benzoesäure oxydiert (B.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser und $CaCO_3$ auf 180° p-Benzoyl-benzaldehyd (Syst. No. 677a) (B.).

Phenyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 2-Nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. LIMPRICHT, *A.* **286**, 324. — *B.* Beim Auflösen von Phenyl-p-tolyl-keton in kalter rauchender Salpetersäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **7**, 983). Beim Erwärmen von p-Benzyl-toluol mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., *B.* **5**, 685). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (P., Z.). Sublimiert leicht (Z.). In heißer Essigsäure, in Benzol und Chloroform leicht löslich (P., Z.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Benzoesäure und m-Nitro-benzoesäure (P., Z.).

[2-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton, 2′-Nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben 3-p-Tolyl-anthranil (N:O = 1:2) aus o-Nitro-benzaldehyd und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **41**, 1845). Durch Kochen von 2′-Nitro-4-methyl-diphenylmethan mit Natriumdichromat und Eisessig (K.). Durch Oxydation von 3-p-Tolyl-anthranil mit CrO_3 und Eisessig (K.). — Prismen (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in der Wärme in Chloroform, Benzol, Eisessig, sehr viel weniger löslich in Äther, heißem Alkohol, Ligroin. — Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht 4-[2-Nitro-benzoyl]-benzoesäure. Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure [2-Amino-phenyl]-p-tolyl-keton. Durch vorsichtige Reduktion mit Zinn und Eisessig erhält man 3-p-Tolyl-anthranil.

[3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton, 3′-Nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von m-Nitro-benzoylchlorid mit Toluol und CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 307). — Blättchen. F: 111° (LI., LE.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (LI., LE.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (LI., LE.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (LI., LE.). Bei der Elektrolyse in konz. Schwefelsäure entsteht 2′-Oxy-5′-amino-4-methyl-benzophenon (Syst. No. 3036) (GATTERMANN, *B.* **29**, 3036). Die Reduktion in Alkohol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung gibt 3′-Amino-4-methyl-benzophenon (LI., LE.). — $C_{14}H_{11}O_3N + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 24).

[4-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton, 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-benzoylchlorid und Toluol in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 321). — Nadeln. F: 122° bis 124° (L., S.). Sublimiert in kleinen Mengen unzersetzt (L., S.). Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig (L. S.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (L., S.). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung 4'-Amino-4-methyl-benzophenon (L., S.). — $C_{14}H_{11}O_3N + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 25).

Oxim $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin, Soda und Alkohol auf 150° (L., S., *A.* **286**, 329). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin.

x-Chlor-3'-nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}O_3NCl$ = $C_{14}H_{10}OCl \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in auf 150° erhitztes 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

x-Brom-3'-nitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}O_3NBr$ = $C_{14}H_{10}OBr \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon mit Eisessig und 1 Mol.-Gew. Brom auf 150° (LI., LE., *A.* **286**, 309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

[3-Nitro-phenyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 2.3'-Dinitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure, neben 2.3'.4'-Trinitro-4-methyl-benzophenon (LI., LE., *A.* **286**, 311). — Schuppen. F: 125°.

[4-Nitro-phenyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 2.4'-Dinitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{10}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 325. — *B.* Beim Behandeln von 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon mit Salpeterschwefelsäure (L., S.). Aus 2.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylmethan beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **7**, 983). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig); Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127° (P., Z.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Äther (P., Z.). — Gibt bei längerem Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure p-Nitro-benzoesäure und 3-Nitro-4-[4-nitro-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1299) (P., Z.).

[3.4-Dinitro-phenyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton, 2.3'.4'-Trinitro-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_9O_7N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Methyl-benzophenon (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **7**, 983). Beim Eintragen von 2-Nitro-4-methyl-benzophenon in Salpeterschwefelsäure (P., Z.). Beim Behandeln von 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon mit Salpeterschwefelsäure, neben 2.3'-Dinitro-4-methyl-benzophenon (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 311). Beim Erhitzen von 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (LI., SAMIETZ, *A.* **286**, 323). Beim Eintragen von 2.4'-Dinitro-4-methyl-benzophenon in Salpeterschwefelsäure (P., Z.). — Weiße mikroskopische Prismen (aus Benzol). F: 165° (P., Z.). Sehr wenig löslich in Alkohol (LI., LE.).

7. ***4¹-Oxo-4-äthyl-diphenyl, 4-Acetyl-diphenyl, Methyl-p-diphenylyl-keton, Methyl-p-xenyl-keton, 4-Phenyl-acetophenon*** $C_{14}H_{12}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 4535. — *B.* Beim allmählichen Übergießen von 245 g $AlCl_3$ mit einem Gemisch aus 245 g Diphenyl, 300 g Acetylchlorid und 400 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] **15**, 255). — Prismen (aus Aceton). F: 121°; Kp: 325—327° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (A.).

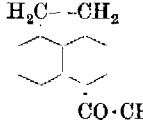
4-Chloracetyl-diphenyl, Chlormethyl-p-xenyl-keton, ω-Chlor-4-phenyl-acetophenon $C_{14}H_{11}OCl$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* 10 g Diphenyl werden in CS_2 gelöst und mit 10 g $AlCl_3$ und 8 g Chloracetylchlorid versetzt (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 510). — Gelbliches Krystallpulver. F: 122—123°. Löslich in Alkohol, besonders in der Hitze. — Gibt durch Oxydation Diphenyl-carbonsäure-(4).

8. ***x¹-Oxo-x-äthyl-diphenyl, eso-Phenyl-acetophenon*** $C_{14}H_{12}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

eso-[4-Nitro-phenyl]-acetophenon $C_{14}H_{11}O_3N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen unter Kühlung von Acetylchlorid in ein Gemenge aus 4-Nitro-isodiazobenzolnatrium und Acetophenon (KÜHLING, *B.* **28**, 525). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90—94°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

9. ***4¹-Oxo-4.4'-dimethyl-diphenyl, 4-p-Tolyl-benzaldehyd*** $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* In geringer Menge aus p.p-Ditolyl durch Einw. von CrO_2Cl_2 in CS_2 und Zers. des Niederschlages mit Wasser, neben 4.4'-Bis-[chlormethyl]-diphenyl und 4-Methyl-4'-chlormethyl-diphenyl (WEILER, *B.* **32**, 1053). — Blätter (aus Petroläther). F: 105—106°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Benzol, Äther und warmem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. — Verbindet sich mit Disulfit.

10. ***5¹-Oxo-5-äthyl-acenaphthen. 5-Acetyl-acenaphthen*** $C_{14}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acenaphthen und Acetylchlorid in CS_2 mittels $AlCl_3$ (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. Kp: 361°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Chloroform, CS_2. — Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig führt zu 4-Acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8); Permanganat oxydiert zu Naphthalin-tricarbonsäure-(1.4.8). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{14}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 95°.



Oxim $C_{14}H_{13}ON = C_{12}H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erwärmen von 5-Acetyl-acenaphthen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 5 Mol.-Gew. NaOH in verd. Alkohol (GR., GUI., *A.* **327**, 93). — Tafeln (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien. — Läßt sich, gelöst in Eisessig + Essigsäureanhydrid, durch HCl in 5-Acetamino-acenaphthen umlagern.

4. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-propan, α-Phenyl-β-benzoyl-äthan, Phenyl-β-phenäthyl-keton, β-Phenyl-propiophenon, ω-Benzyl-acetophenon*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben ω.ω-Dibenzyl-acetophenon bei der Einw. von Benzylchlorid auf die mittels Natriumamids gewonnene Natriumverbindung des Acetophenons in Äther (CLAISEN, *B.* **38**, 698; HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8). Bei der Reduktion von Benzalacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1325), neben α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-hexan (Syst. No. 688) (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 327). Beim Kochen von Benzyl-benzoyl-essigsäure-äthylester mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1007). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Vinyl-phenyl-keton in Äther (KOHLER, *Am.* **42**, 390). — Blättchen (aus Alkohol). F: 72—73° (SCH.). Destilliert unzersetzt oberhalb 360° (SCH.). Äußerst löslich in Alkohol und Äther (SCH.). — Wird von $KMnO_4$ zu Benzoesäure und CO_2 oxydiert (SCH.).

Oxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzylacetophenon mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge KOH in wäßr. Alkohol (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1326). Bei 24-stdg. Stehen von 2 g Benzylacetophenon, gelöst in Methylalkohol, mit einer wäßr. Lösung von 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und einer alkoh. Lösung von 3 g KOH (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1008). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F. 87° (SCHN.), 82° (P., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther (P., ST.).

γ-Chlor-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon, Benzalacetophenonhydrochlorid B $C_{15}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein gekühltes Gemisch aus 88 g Benzaldehyd und 100 g Acetophenon; man versetzt mit 20 ccm Eisessig und sättigt wieder mit Chlorwasserstoff (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2463; ANSCHÜTZ, MONFORT, *A.* **284**, 2). Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Benzalacetophenon bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1479; V. TUBANDT, *B.* **37**, 1652). — Farblose Blättchen (aus Äther). Rhombisch (LEHMANN, *B.* **14**, 2465). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°, unter Bildung von Benzalacetophenon (CLAI., CLAP.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (CLAI., CLAP.). — Liefert beim Erwärmen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat in verd. Alkohol 3.5-Diphenyl-isoxazol-dihydrid (Syst. No. 4199) (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 965). Gibt mit Phenylhydrazin 1.3.5-Triphenyl-pyrazoldihydrid (Syst. No. 3487) (R., SCH.).

β.γ-Dichlor-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[α.β-dichlor-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-Chlor-ω-[α-chlor-benzyl]-acetophenon, Benzalacetophenondichlorid $C_{15}H_{12}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon, gelöst in Äther, und Chlor (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 2540). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. — Gibt bei Einw. von Hydroxylamin in natronalkalischer Lösung 3.5-Diphenyl-isoxazol (Syst. No. 4200).

γ-Brom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-[α-Brom-benzyl]-acetophenon, Benzalacetophenonhydrobromid B $C_{15}H_{13}OBr$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Acetophenon durch Behandlung mit HBr (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 958). Aus Benzalacetophenon und HBr in Eisessig (VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1652). — Weiße Blättchen. F: 111° (R., SCH.), ca. 110° (V., T.). — Regeneriert beim Lösen in Eisessig Benzalacetophenon (V., T.).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-benzyl]-acetophenon, Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form, α-Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Benzalacetophenon in Chloroform (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2464) oder in Äther, neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 790). — Farblose Prismen. F: 156—157° (CLAI., CLAP.), 156,5—157,5° (J. WISLICENUS, LÖWENHEIM, *A.* **308**, 223), 157,5° (P., Y., Mo.). 1 Tl. löst sich bei 30° in 610 Tln. 96,7 vol.-$^0/_0$igem Alkohol (P., Y., Mo.); leicht löslich in heißem Alkohol (CLAI., CLAP.). — Wird durch alkoh. Ammoniak in Aminobenzalacetophenon (Syst. No. 677a) verwandelt (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1181). Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung [α-Methoxy-benzal]-acetophenon $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (P., Y., Mo.; vgl. P., MAXWELL, NORMANN, *Am. Soc.* **21**, 964). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylatlösung stabiles [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (Syst. No. 753) (P., Y., Mo.), mit alkoh. Kalilauge (J. WISLICENUS, *C.* **1897** II, 261; J. WI., LÖWENHEIM, *A.* **308**, 224; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 462) oder alkoh. Natronlauge (J. WI., *A.* **308**, 241), eben dieses neben Dibenzoylmethan (Syst. No. 677a) (J. WI., L.; J. WI.). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstehen β.β-Diphenyl-propiophenon und α-Brom-β.β-diphenylpropiophenon (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 43).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Benzalacetophenondibromid $C_{15}H_{12}OBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben der hochschmelzenden Form (s. o.) bei der Bromierung von Benzalacetophenon in äther. Lösung in kleinerer Menge (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 790). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. 1 Tl. löst sich bei 30° in 106 Tln. Alkohol. — Gibt bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriummethylat ein öliges Produkt, das mit Säuren Dibenzoylmethan (Syst. No. 677a) liefert.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-propan, [4-Chlor-phenyl]-[α.β-dibrom-β-(4-chlor-phenyl)-äthyl]-keton, 4-Chlor-ω-brom-ω-[4-chlor-α-brom-benzyl]-acetophenon $C_{15}H_{10}OCl_2Br_2$ = $C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-ω-[4-chlorbenzal]-acetophenon durch Brom in Chloroform (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1813). — Nadeln (aus CS_2). F: 160—161°.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[2-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-(2-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-2-nitro-benzyl]-acetophenon, o-Nitro-benzalacetophenon-dibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[2-Nitro-benzal]-acetophenon mit 2 Tln. Brom in Chloroform (SORGE, *B.* **35**, 1067). — Gelblichweiße vierseitige Prismen (aus Chloroform), die sich an der Luft allmählich unter Braunfärbung zersetzen. F: 167—168°.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-3-nitro-benzyl]-acetophenon, m-Nitro-benzalacetophenon-dibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon mit 2 Tln. Brom in Chloroform (SORGE, *B.* **35**, 1068). — Farblose Krystalle. F: 187°.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[α.β-dibrom-β-(4-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, ω-Brom-ω-[α-brom-4-nitro-benzyl]-acetophenon, p-Nitro-benzalacetophenon-dibromid $C_{15}H_{11}O_3NBr_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon mit 2 Tln. Brom in Chloroform (SORGE, *B.* **35**, 1069; WIELAND, *B.* **37**, 1149). — Weiße Nädelchen (aus Chloroform); Blättchen (aus Alkohol). F: 151° (WI.), 148° (S.). Löslich in CS_2 (S.). — Zersetzt sich an der Luft (S.). Gibt beim kurzen Erwärmen mit NH_3 Amino-[4-nitro-benzal-acetophenon] (Syst. No. 677a) (WIE.; vgl. RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1173). Gibt mit alkoh. Kali [4-Nitro-α-äthoxy-benzal]-acetophenon $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (R., WA., *Soc.* **85**, 463).

2. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzylketon, α.α'-Diphenyl-aceton*** $C_{15}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von phenylessigsaurem Calcium (POPOW, *Ж.* **5**, 25; *B.* **6**, 560), auf die Temperatur des verdampfenden Schwefels (YOUNG, *Soc.* **59**, 623). Durch trockne Destillation des phenylessigsauren Bariums bei ca. 200 mm Druck (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *A.* **308**, 175 Anm.). Aus Phenylessigsäurechlorid durch Behandlung mit tertiären Aminen (Triäthylamin usw.) in äther. Lösung, folgenden Wasserzusatz und Destillation des Reaktionsproduktes (WEDEKIND, *B.* **34**, 2075). — *Darst.* Durch trockne

Destillation von bei 150—160° getrocknetem phenylessigsaurem Calcium bei direkter Erhitzung (APITZSCH, *B.* **37**, 1429).

Krystalle (aus Äther, Petroläther oder verd. Alkohol). F: 34—35° (ST., R., SCH.), 33,9° (Y.). Kp_{760}: 330,55° (korr.) (Y.); Kp_{739}: 324—325° (AP.); Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: Y., *Soc.* **59**, 626. — Zersetzt sich beim Aufbewahren am Lichte, und zwar bei Sauerstoffzutritt unter Bildung von Benzaldehyd, Benzoesäure und Phenylessigsäure, bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxyd, Toluol und einer Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$(?) vom Schmelzpunkt 193—194° (FORTEY, *Soc.* **75**, 871). Liefert bei 14-stdg. Erhitzen auf 200—360° im Druckrohr neben anderen Zersetzungsprodukten Toluol und Kohlenoxyd (ENGLER, LÖW, *B.* **26**, 1438). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoesäure oxydiert (POPOW). Leitet man 8—9 Stdn. Luft bei 60—70° durch ein Gemisch von Dibenzylketon mit 1%iger Kalilauge, so erhält man neben Benzoesäure Phenyl-benzyl-glykolsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$ (?) (Syst. No. 1089) (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1276). Dibenzylketon wird von Zinkstaub und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure nicht verändert (BOG.). Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Dibenzylketon, die auf eine Natriumdicarbonatlösung geschichtet ist, entsteht Dibenzylcarbinol (BOG.). Beim Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 180° entstehen Dibenzylmethan und Dibenzylmethyl-phosphinsäure $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot PO(OH)_2$ (GRAEBE, *B.* **7**, 1627; MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1291). Dibenzylketon gibt mit rauchender Salpetersäure unterhalb 4° Bis-[4-nitro-benzyl]-keton (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 176; MAN., ZAHN, *A.* **345**, 331 Anm.). Bei der Einw. von PCl_5 bildet sich β-Chlor-α.γ-diphenyl-α-propylen (WIELAND, *B.* **37**, 1143). Durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf Dibenzylketon entsteht die Verbindung $C_{30}H_{30}S_2$ (s. u.) (MAN., KR., *A.* **337**, 181; MAN., Z., *A.* **345**, 332). Dibenzylketon gibt bei Behandlung mit Natriummethylat und Methyljodid Benzyl-α-phenäthyl-keton (S. 452) (OPOLSKI, *C.* **1900** II, 476). Liefert bei Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung Benzyl-[α-phenyl-propyl]-keton neben etwas festem α.γ-Diphenyl-α-propylen (Bd. V, S. 643) (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868; OPOLSKI). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure α.γ-Diphenyl-β.β-bis-[oxy-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 1059) (BOG., *B.* **25**, 1274). Beim Schütteln von Dibenzylketon mit Benzaldehyd und 8%iger Kalilauge entstehen α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan und α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 746, 753). Behandelt man ein Gemisch von Dibenzylketon und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit HCl, so erhält man Benzyl-[β-chlor-α.β-diphenyl-äthyl]-keton (GO., KN., *M.* **19**, 420). Behandelt man ein Gemisch von Dibenzylketon und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit HCl und läßt das Reaktionsprodukt im Vakuum über Kalk stehen, so erhält man Benzyl-[α-phenyl-styryl]-keton (GO., SPITZAUER, *M.* **24**, 725). Reaktion zwischen Dibenzylketon, p-Chlor-benzaldehyd und HCl führt zu α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-butan (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 8). Analoge Verbindungen gewinnt man auf gleichem Wege aus Dibenzylketon mit o- und p-Nitro-benzaldehyd, p-Oxy-benzaldehyd (SCH., *M.* **27**, 3, 5, 10), Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd (HERTZKA, *M.* **26**, 228, 237, 241). Dagegen kondensiert sich Dibenzylketon mit Zimtaldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin zu 1.2.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(3) (WIELAND, *B.* **37**, 1146). Dibenzylketon reagiert mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Benzol bei der Einw. von HCl unter Bildung von γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-α-butylen und γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α.ε-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α.δ-pentadien (MAYERHOFER, *M.* **28**, 592). Liefert mit Diäthyloxalat in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung Oxalyldibenzylketon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ CO\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 702) (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 250). Beim Kochen von Dibenzylketon mit CS_2 und Ätzkali entsteht 2.6-Disulfhydryl-4-oxo-3.5-diphenyl-penthiophen $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HS\cdot C\cdot S-C\cdot SH \end{matrix}$ (Syst. No. 2498) (APITZSCH, *B.* **38**, 2888). Dibenzylketon kondensiert sich in wäßr.-alkoh. Lösung mit Alloxan in Gegenwart von Salzsäure zu der Verbindung $OC<\begin{matrix} NH\cdot CO \\ NH\cdot CO \end{matrix}>C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3638) (KÜHLING, *B.* **38**, 3007).

Verbindung $C_{30}H_{30}S_2$. *B.* Aus Dibenzylketon und Schwefelammonium in Alkohol (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 181; MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 332). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 117°; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol (M., K.). — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Kupferpulver in Tetrabenzyläthylen über (M., K.).

Dibenzylketoxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (RATTNER, *B.* **21**, 1316). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868), 123° (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 664), 121—122° (WEDEKIND, *B.* **34**, 2076), 119,5° (R.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Lösung (R.).

Dibenzylketon-semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *B.* Aus Dibenzylketon mit salzsaurem Semicarbazid unter Zusatz von Kaliumacetat in verd. Alkohol (WEDEKIND, *B.* **34**, 2076). — Spieße (aus absol. Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°.

Benzyl-[α-brom-benzyl]-keton, α-Brom-α.α'-diphenyl-aceton $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Dibenzylketon in Schwefelkohlenstofflösung mit Bromdampf (BOURCART, *B.* **22**, 1368). — Nadeln (aus verd. Alkohol und Äther). F: 49° (FRANCIS, *Soc.* **75**, 870), 43—44° (B.). Leicht löslich in Alkohol (B.).

Benzyl-[α.α-dibrom-benzyl]-keton, α.α-Dibrom-α.α'-diphenyl-aceton $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder **Bis-[α-brom-benzyl]-keton, α.α'-Dibrom-α.α'-diphenyl-aceton** $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon in Schwefelkohlenstofflösung mit Bromdampf (BOURCART, *B.* **22**, 1368). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110—111°. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und Magnesia die Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_{10}O$.

[α-Brom-benzyl]-[α.α-dibrom-benzyl]-keton, α.α.α'-Tribrom-α.α'-diphenyl-aceton $C_{15}H_{11}OBr_3 = C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon in Schwefelkohlenstofflösung mit Bromdampf (BOURCART, *B.* **22**, 1369). — F: 81°. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in der Wärme. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser die Verbindungen $C_{15}H_{10}O$ und $C_{30}H_{22}O_5$.

Bis-[α.α-dibrom-benzyl]-keton, α.α.α'.α'-Tetrabrom-α.α'-diphenyl-aceton $C_{15}H_{10}OBr_4 = C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CBr_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon in Schwefelkohlenstofflösung mit Bromdampf (BOURCART, *B.* **22**, 1369). — F: 84—85°; leichter löslich in Ligroin als [α-Brom-benzyl]-[α.α-dibrom-benzyl]-keton (B.). — Einw. von Phenylhydrazin: B.; vgl. DE NEUFVILLE, V. PECHMANN, *B.* **23**, 3384.

Bis-[4-nitro-benzyl]-keton, α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-aceton $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Dibenzylketon und rauchender Salpetersäure unterhalb 4° (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 176; M., ZAHN, *A.* **345**, 331 Anm. 5). — Konz. Salpetersäure oxydiert zu p-Nitro-benzoesäure (M., K.). Gibt mit alkoh. Schwefelammonium die Verbindung $C_{15}H_{12}O_4N_2S$ oder $C_{15}H_{14}O_4N_2S$ (M., K.).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_4N_2S$ oder $C_{15}H_{14}O_4N_2S$, Bis-[4-nitro-benzyl]-thioketon $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder Bis-[4-nitro-benzyl]-carbinthiol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Bis-[4-nitro-benzyl]-keton und Schwefelammonium in Alkohol (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 179). — Nadeln (aus 6 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. Wasser). F: 137°. Unlöslich in Salzsäure und Ammoniak.

3. ***α'-Oxo-α-methyl-dibenzyl, α-Oxo-α.β-diphenyl-propan, α-Phenyl-α-benzoyl-äthan, Phenyl-α-phenäthyl-keton, α-Phenyl-propiophenon, ms-Methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt 1 At.-Gew. Natrium mit 10 Tln. absol. Alkohol, fügt zu dem Reaktionsprodukt 1 Mol.-Gew. feingepulvertes Desoxybenzoin hinzu und erwärmt ca. 2 Minuten lang; man läßt die klare Lösung erkalten, fügt 1 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu und erhitzt $^1/_4$ Stunde lang (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°; Kp: 317,5—318,5° (korr.); leicht löslich in Alkohol (V. M., OE.). — Wird durch Behandlung mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung in Benzoesäure und Acetophenonoxim zerlegt (NEY, *B.* **21**, 2448).

Oxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-Methyl-desoxybenzoin mit freiem Hydroxylamin (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1298). — Nadeln. F: 120°.

4. ***α-Oxo-4-methyl-dibenzyl, β-Oxo-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, p-Tolyl-benzyl-keton, 4-Methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches von Phenylessigsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (MANN, *B.* **14**, 1646). — Blättchen. F: 107,5° (M.), 108—109° (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 1507), 109° (STRASSMANN, *B.* **22**, 1229). Siedet unzersetzt oberhalb 360° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol (M.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephthalsäure (M.). Wird von Natrium und Alkohol zu p-Tolyl-benzyl-carbinol reduziert; gleichzeitig wird eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$ (s. u.) gebildet (M.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht beim Erhitzen auf 160—170° 4-Methyl-dibenzyl (M.). Bei längerem Erhitzen mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat entsteht das Azin des p-Tolyl-benzylketons (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 220).

Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$[1]. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von p-Tolyl-benzylketon mit Natrium, neben p-Tolyl-benzyl-carbinol als Hauptprodukt (MANN, *B.* **14**, 1646).

[1]) Vgl. S. 434 Anm. 1.

— Nadeln. F: 92,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $Ca(C_{19}H_{19}O_2)_2$. — $Ba(C_{19}H_{19}O_2)_2$.

p-Tolyl-benzyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei ca. 12-stdg. Kochen von p-Tolyl-benzyl-keton mit der äquivalenten Menge freien Hydroxylamins in alkoh. Lösung (STRASSMANN, *B.* **22**, 1231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

p-Tolyl-benzyl-ketazin, symm. Di-p-tolyl-dibenzyl-azimethylen $C_{30}H_{28}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von p-Tolyl-benzyl-keton mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (KIPPING, *P. Ch. S.* Nr. 220). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

5. ***α'-Oxo-4-methyl-dibenzyl, α-Oxo-α-phenyl-β-p-tolyl-äthan, Phenyl-p-tolubenzyl-keton, ω-p-Tolyl-acetophenon, 4'-Methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolylessigsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (STRASSMANN, *B.* **22**, 1231). Durch Destillation von p-tolylessigsaurem mit benzoesaurem Barium bei 60 mm Druck (STRZELECKA, *C.* **1902 I**, 1011). Aus α-Phenyl-α-p-tolyl-äthylen, Jod und überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in wäßr. Alkohol (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 1507; *A. ch.* [8] **10**, 360). — Säulen (aus Alkohol). F: 94—95° (T.), 94° (STRA.), 57° (STRZ.).

Wohl als Phenyl-p-tolubenzyl-keton ist auch eine Verbindung $C_{15}H_{14}O$ aufzufassen, welche aus Phenacylchlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ erhalten wird (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 507). — Nadeln. F: 84—85°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Phenyl-p-tolubenzyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-tolubenzyl-keton mit alkal. Hydroxylaminlösung (STRASSMANN, *B.* **22**, 1231; STRZELECKA, *C.* **1902 I**, 1011). — Nadeln. F: 109° (STRA.; STRZ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (STRZ.).

6. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-propan, Methyl-benzhydryl-keton, α.α-Diphenyl-aceton*** $C_{15}H_{14}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-benzhydryl-carbinol, erhalten aus Diphenylacetaldehyd und Methylmagnesiumjodid, durch Oxydation (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127). Aus α.β-Dioxy-α.α-diphenyl-propan (Bd. VI, S. 1011) durch Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure (T., D.) oder mit stark verd. Salzsäure auf 180° (STOERMER, *B.* **39**, 2302). Aus dem (nicht rein erhaltenen) α-Oxy-β-äthoxy-α.α-diphenyl-propan (Bd. VI, S. 1011) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (ST.). — Dimorph. Bei der Krystallisation aus Alkohol wurde mitunter die niedriger, bei 46°, schmelzende Form erhalten, meistens aber die höher, bei 61°, schmelzende Form; die niedriger schmelzende Form ist in Ligroin, Benzol und Alkohol erheblich leichter löslich als die höher schmelzende. Letztere läßt sich nicht in erstere umwandeln; die Umwandlung der Form vom Schmelzpunkt 46° in die vom Schmelzpunkt 61° tritt bei längerem Aufbewahren ein (ST.).

Oxim $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-aceton (vom Schmelzpunkt 46° oder dem vom Schmelzpunkt 61°) durch Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (STOERMER, *B.* **39**, 2303). — Krystalle. F: 164,5°. Löslich in Natronlauge.

Semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170° (ST., *B.* **39**, 2303), 165—166° (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127).

Methyl-[2.4.2'.4'-tetranitro-benzhydryl]-keton, α.α-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton $C_{15}H_{10}O_9N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3]_2CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylaceton, Natriumäthylat und 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 1316). — Gelbliche Nädelchen (aus Essigester). F: 183° (Zers.). Kaum löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Essigester. Löslich in warmer wäßr.-alkoh. Natronlauge mit intensiv blauvioletter Farbe.

7. ***α-Oxo-β.β-diphenyl-propan, α.α-Diphenyl-propionaldehyd, Methyl-diphenyl-acetaldehyd*** $C_{15}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-propylenglykol und siedender 20%iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127, 651 Anm., 1243; *A. ch.* [8] **16**, 253). — Flüssig. Siedet bei gewöhnlichem Druck größtenteils bei 300—305°. Erstarrt bei —15° noch nicht. Kp_{12}: 176—177°; Kp_{25}: 192—193°. D^0: 1,0801. — Liefert bei der Oxydation mit Ag_2O α.α-Diphenyl-propionsäure. Reduziert wäßr. und ammoniakalische Silbernitratlösungen. Verbindet sich nicht mit Disulfit. Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid α.β.β-Triphenyl-propylalkohol.

Oxim $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. F: 123° (T., D., *C. r.* **143**, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 255). — Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid ein Nitril vom Siedepunkt 310—313°.

Semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 192° (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127; 651 Anm.; *A. ch.* [8] **16**, 256).

8. ***a-Oxo-4-äthyl-diphenylmethan, Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, 4-Äthyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1682). — Flüssig. Kp_{720}: 330—332° (SMITH, *B.* **24**, 4029). Schwerer als Wasser; in Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich (Sö.). — Liefert bei der Oxydation p-Benzoyl-benzoesäure (Sö.). Wird von HI und Phosphor in 4-Äthyl-diphenylmethan übergeführt (Sö.).

Oxime $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) anti-Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-ketoxim, syn-[4-Äthyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anti-[4-Äthyl-phenyl]-phenyl-ketoxim bei langem Stehenlassen von 4-Äthyl-benzophenon mit alkal.-alkoh. Hydroxylaminlösung; man fällt das Gemisch der Oxime nach Wasserzusatz mit Essigsäure und trennt sie durch sehr oft wiederholte fraktionierte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4030). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. In Äther und Eisessig etwa ebenso leicht, in Alkohol und verd. Essigsäure viel leichter löslich als das stereoisomere Oxim. — Läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 in Äther bei —10° und nachherigen Zusatz von Wasser in Benzoesäure-p-äthyl-anilid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$ überführen.

Das Acetat, aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten, ist ein bei 0° nicht erstarrendes Öl; es geht beim Erwärmen der alkoh. Lösung in das Acetat des anti-[4-Äthyl-phenyl]-phenyl-ketoxims über.

b) syn-Phenyl-[4-äthyl-phenyl]-ketoxim, anti-[4-Äthyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* s. oben bei syn-[4-Äthyl-phenyl]-phenyl-ketoxim. — Prismen (aus Alkohol). F: 142° (SMITH, *B.* **24**, 4030). Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, fast gar nicht in kaltem Petroläther. — Geht bei 20-stdg. Erhitzen mit Natronlauge und Hydroxylamin auf 120° so gut wie vollständig in das stereoisomere Oxim über. Läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 in Äther und Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt in p-Äthyl-benzoesäure-anilid überführen.

Das Acetat, aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten, schmilzt bei 95°.

9. ***4¹-Oxo-4-äthyl-diphenylmethan, 4-Acetyl-diphenylmethan, 4-Benzyl-acetophenon*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Diphenylmethan in CS_2 bei 0° in Gegenwart von $AlCl_3$, neben 4.4'-Diacetyl-diphenylmethan, Acetophenon und x-Benzyl-4.4'-diacetyl-diphenylmethan (?) (Syst. No. 684) (DUVAL, *C. r.* **146**, 342; *Bl.* [4] **7**, 789). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39°; Kp_9: 197—198°; Kp_{15}: 209—210°; sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin (D., *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 791). — Geht bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung in p-Benzoyl-benzoesäure über (D., *C. r.* **146**, 1324; *Bl.* [4] **7**, 798).

Oxim $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetyl-diphenylmethan mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol bei 60° (D., *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 791). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 99,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, löslich in heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

x-Nitro-4-acetyl-diphenylmethan $C_{15}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_{15}H_{13}O$. *B.* Durch ½-stdg. Einw. von farbloser Salpetersäure (D: 1,53) auf 4-Acetyl-diphenylmethan in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei —10° (D., *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 792). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 91,5°. Leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

Oxim $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{15}H_{13}:N\cdot OH$. *B.* Aus x-Nitro-4-acetyl-diphenylmethan und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Na_2CO_3 (D., *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 792). — Blaßgelbliche Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 162°. Löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

10. ***a-Oxo-2.4-dimethyl-diphenylmethan, asymm. Benzoyl-m-xylol, Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Xylol, Benzoylchlorid und frisch bereitetem $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1682; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 469). Die Einheitlichkeit des so erhaltenen Produktes ist fraglich (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 134). Aus m-Xylol und Benzoylchlorid mittels $FeCl_3$ (MEISSEL, *B.* **32**, 2421). — Öl. Siedet über 350° (S.); Kp: 362° (M.); Kp_{744}: 321,2° (korr.) (E.); Kp: 320° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565). D_4^{20}: 1,071 (K., LI.). — Gibt bei anhaltendem

Kochen an der Luft etwas 2-Methyl-anthrachinon (E.). Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in 2.4-Dimethyl-diphenylmethan übergeführt (S.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kali Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol (E.). Die elektrolytische Reduktion an Bleikathoden ergibt in alkal. Lösung Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol, in siedender mit 10%iger Schwefelsäure versetzter Acetonlösung *a.a'*-Diphenyl-*a.a'*-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylenglykol (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785, 787). Durch Erhitzen mit Natriumamid in etwas Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man u. a. neben viel Benzamid sehr wenig 2.4-Dimethyl-benzamid (LU.). Spaltet beim Kochen mit Phosphorsäure m-Xylol ab (K., LI.).

Oxime $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.

a) anti-Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ketoxim, syn-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO \cdot N\end{matrix}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge aus 2.4-Dimethyl-benzophenon bei mehrtägigem Stehen mit alkoh.-alkal. Hydroxylaminlösung, neben viel anti-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim; man fällt das Gemisch der Oxime durch Ansäuern aus und trennt sie durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lösung mit Wasser (SMITH, *B.* **24**, 4048). — Kurze Prismen (aus Alkohol). F: 152°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das stereoisomere Oxim. — Geht beim Erwärmen mit Eisessig sehr leicht in das stereoisomere Oxim über. Durch Behandeln mit PCl_5 und nachfolgenden Zusatz von Wasser erhält man Benzoesäure-[2.4-dimethyl-anilid] und 2.4-Dimethyl-benzoesäure-anilid.

Das Acetat, aus dem Oxim mit kaltem Acetylchlorid erhalten, schmilzt bei 103°. Geht beim Erwärmen leicht in das Acetat des stereoisomeren Oxims über. Gibt bei langem Stehen mit überschüssigem Acetylchlorid z. T. das Acetat des stereoisomeren Oxims, z. T. Benzoesäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-amid.

b) syn-Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-ketoxim, anti-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ N \cdot OH\end{matrix}$. *B.* s. o. bei syn-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim. Aus syn-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phenyl-ketoxim durch Erwärmen der Eisessiglösung (SMITH, *B.* **24**, 4048). — Flache Prismen oder Blättchen. F: 126°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol. — Wird durch Einw. von PCl_5 und nachfolgenden Zusatz von Wasser in 2.4-Dimethyl-benzoesäure-anilid übergeführt.

Das Acetat entsteht aus dem Oxim mit kaltem Acetylchlorid, ferner aus dem Acetat des stereoisomeren Oxims (s. o.) beim Erwärmen. — Prismen. F: 91°.

3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzoylchlorid und m-Xylol in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 333). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, Aceton und heißem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 3'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon.

Oxim $C_{15}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon durch Kochen in methylalkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Natronlauge (L., F., *A.* **286**, 336). — Weiße Krystalle (aus Ligroin). Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 131° und 149°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin.

3'.x.x-Trinitro-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{11}O_7N_3 = C_{15}H_{11}O(NO_2)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon mit Salpeterschwefelsäure (L., F., *A.* **286**, 334). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Aceton, schwer in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol.

11. ***a-Oxo-2.5-dimethyl-diphenylmethan, eso-Benzoyl-p-xylol, Phenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 50 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 30 g p-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80—100 g CS_2; man läßt 1 Tag lang stehen, erwärmt dann $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbade, gibt Wasser hinzu und destilliert mit Wasserdampf (ELBS, LARSEN, *B.* **17**, 2847; *J. pr.* [2] **35**, 472). Man kocht 22 g p-Xylol mit 28 g Benzoylchlorid und 20 g $SbCl_3$ 6 Stdn. (COMSTOCK, *Am.* **18**, 552). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 218; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 129). F: 36°; Kp_{744}: 317,2° (korr.) (E., LA., *J. pr.* [2] **35**, 473). Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform (E., LA.). — Liefert bei längerem Kochen 2-Methyl-anthracen (E., LA.). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 170—180° Benzoyl-terephthalsäure (E., LA., *J. pr.* [2] **35**, 479).

Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kali Phenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol (E., LA., *J. pr.* [2] **35**, 475). Gibt bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung ms.ms-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-desoxybenzoin (S. 547) (E., LA., *J. pr.* [2] **35**, 477). Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme unter Abspaltung von Benzoesäure zersetzt; mit Pyroschwefelsäure bildet sich eine Disulfonsäure (Syst. No. 1572) (E., LA., *J. pr.* [2] **35**, 478; CLAUS, *B.* **19**, 2881). Durch Erhitzen mit Natriumamid in etwas Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man u. a. Benzamid und etwas 2.5-Dimethyl-benzamid (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 134).

3′-Nitro-2.5-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzoylchlorid und p-Xylol in Schwefelkohlenstofflösung in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

12. ***a-Oxo-2.4′-dimethyl-diphenylmethan, o-Tolyl-p-tolyl-keton, 2.4′-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in eine Lösung von 40 g Toluol und 40 g o-Toluylsäurechlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff (SCHARWIN, SCHORYGIN, *B.* **36**, 2025). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 316—318° (starke Gelbfärbung); Kp_{12}: 175°. D^{19}: 1,074. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig.

Oxim $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei 30-tägigem Stehen einer wäßr.-alkoh. Lösung von 25 g 2.4′-Dimethyl-benzophenon, 12 g salzsaurem Hydroxylamin und 25 g NaOH (SCHARWIN, SCHORYGIN, *B.* **36**, 2026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Entwicklung von NO_2 und partieller Rückbildung des Ketons. Liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung o-Toluylsäure-p-toluidid.

13. ***a-Oxo-3.4-dimethyl-diphenylmethan, asymm. Benzoyl-o-xylol, Phenyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid, o-Xylol und $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47—48°; Kp_{744}: 340,2° (korr.) (E.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser, schwer in kaltem Eisessig (E.). — Durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man u. a. Benzamid und 3.4-Dimethyl-benzamid (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 130).

3′-Nitro-3.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzoylchlorid und o-Xylol in Schwefelkohlenstofflösung bei Anwesenheit von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 339). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 100°. In neutralen Lösungsmitteln leicht löslich.

14. ***a-Oxo-3.4′-dimethyl-diphenylmethan, m-Tolyl-p-tolyl-keton, 3.4′-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und Toluol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SCHARWIN, SCHORYGIN, *B.* **36**, 2027). Man behandelt Toluol mit Methylenchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ und oxydiert das resultierende Gemisch isomerer Ditolylmethane (vgl. Bd. V, S. 288) mit CrO_3 in Eisessig (LAVAUX, *A. ch.* [8] **20**, 502; LA., LOMBARD, *Bl.* [4] **7**, 913). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht ähnlich dem Benzophenon (SCHA., SCHO.). Monoklin prismatisch (SCHO., *C.* **1909** I, 753; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 130). F: 82° (SCHA., SCHO.; SCHO.), 70,5° (LA., *A. ch.* [8] **20**, 502; **21**, 144; LA., LO.). Kp_{760}: 328—330° (SCHA., SCHO.; SCHO.); D_4^{20}: 1,134 (SCHO.). Löslich in Petroläther und Eisessig, leicht löslich in Äther, Benzol und CS_2, heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform (LA., *A. ch.* [8] **21**, 144; LA., LO.; SCHA., SCHO.). — Wird durch CrO_3 in Eisessiglösung zur Benzophenon-dicarbonsäure-(3.4′) oxydiert (LA., *A. ch.* [8] **21**, 144). Zerfällt beim Erhitzen mit KOH auf ca. 300° unter Bildung von m- und p-Toluylsäure (LA., *A. ch.* [8] **20**, 503; LA., LO.). Durch Einw. von Natriumamid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser werden m- und p-Toluylsäureamid gebildet (LA., *A. ch.* [8] **20**, 504; LA., LO.).

Oxime $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4′-Dimethyl-benzophenon entstehen durch Oximierung in der Kälte 2 Oxime, die durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lösung getrennt werden (SCHARWIN, SCHORYGIN, *B.* **36**, 2027).

a) Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

b) Nadeln. F: 118—119°. Leichter in Alkohol löslich als das Oxim vom Schmelzpunkt 143°.

LAVAUX (*A. ch.* [8] **21**, 144) und LA., LOMBARD (*Bl.* [4] **7**, 915) erhielten aus 3.4′-Dimethyl-benzophenon ein Oxim in Krystallen (aus 60%igem Alkohol) vom Schmelzpunkt 128—129°.

Semicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: ca. 183° (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 144).

15. ***a-Oxo-4.4′-dimethyl-diphenylmethan, Di-p-tolyl-keton, 4.4′-Dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Di-p-tolylmethan mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* **7**, 1183), ebenso aus *a.a*-Di-p-tolyl-äthan

(O. FISCHER, *B.* 7, 1194), ferner aus α.α-Di-p-tolyl-äthylen (HEPP, *B.* 7, 1414). Aus Toluol und Chlorkohlenoxyd durch Behandlung mit $AlCl_3$ (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2174) in Schwefelkohlenstofflösung (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 466). — *Darst.* In 200 g einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol trägt man im Laufe von 3—4 Stdn. 100 g $AlCl_3$ ein und erwärmt dann noch einige Zeit sehr gelinde (LIMPRICHT, *A.* 312, 92). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (HINTZE, *B.* 7, 1184). F: 95° (WEILER), 94° (O. FISCHER), 92° (ADOR, CRAFTS). Kp_{725}: 333—333,5° (ADOR, CRAFTS). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalkohol, absol. Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (WEILER). Löslich in konz. Schwefelsäure (WEILER). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) neben Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') (ADOR, CRAFTS; LIMPRICHT). Liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung Di-p-tolyl-carbinol (WEILER), ebenso bei Digestion mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Di-p-tolyl-methan über (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2303). Liefert beim Erhitzen mit geschmolzenem Ätzkali zum Sieden p-Toluylsäure (ADOR, CRAFTS).

Oxim $C_{15}H_{15}ON = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus Di-p-tolyl-keton mit alkal. Hydroxylaminlösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2747; ERRERA, *G.* 21 I, 98). — Prismen (aus Alkohol). F: 163° (G.), 161—162° (E.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure p-Toluylsäure-p-toluidid (G.).

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Di-p-tolyl-keton in Salpetersäure (D: 1,51) (ERRERA, *G.* 21 I, 99). Aus β.β-Dichlor-α.α-di-p-tolyl-äthylen und rauchender Salpetersäure (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 6; Höchster Farbw., D. R. P. 58360; *Frdl.* 3, 78). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (L., Z.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Aceton und Alkohol, unlöslich in Petroläther (L., Z.).

16. ***4¹-Oxo-4-propyl-diphenyl, α-Oxo-α-p-xenyl-propan, 4-Propionyl-diphenyl, Äthyl-p-xenyl-keton, 4-Phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[α-Brom-äthyl]-p-xenyl-keton, α-Brom-4-phenyl-propiophenon $C_{15}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 9 g α-Brom-propionylchlorid, 10 g Diphenyl und 10 g $AlCl_3$ (COLLET, *C. r.* 125, 306). — Krystallpulver. F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt bei der Oxydation Diphenylcarbonsäure-(4).

5. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

1. ***β-Oxo-α.δ-diphenyl-butan, Benzyl-β-phenäthyl-keton, α-Phenyl-α'-benzyl-aceton*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 34; GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* 22, 665). Durch Einw. von 3%igem Natriumamalgam in Alkohol auf Benzyl-styryl-keton bei ca. 50° (G., K.). Beim Glühen von Hydrocornicularsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1299) mit Calciumhydroxyd (S.). — Das Oxim schmilzt bei 120° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe (G., K.).

Benzyl-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{16}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Benzyl-styryl-keton wird in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom in Chloroformlösung zugesetzt (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* 19, 413). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin.

2. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-butan, Benzyl-α-phenäthyl-keton, α-Methyl-α.α'-diphenyl-aceton*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon durch Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat (OPOLSKI, *C.* 1900 II, 476). Bei 24-stdg. Kochen von 12 g 1-Methyl-1.3-diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (Syst. No. 702) mit einer Lösung von 55 g KOH in 300 g H_2O (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 267). — Flüssig. Kp: 320° bis 326° (C., E.); Kp_{44}: 215° (O.). D^{18}: 1,0357; n_D^{18}: 1,5548 (O.).

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-α-phenäthyl-keton durch 8-stdg. Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. NaOH, gelöst in Wasser, auf dem Wasserbade (OPOLSKI, *C.* 1900 II, 476). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136,5°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-butan, Phenyl-[β-phenyl-propyl]-keton, β-Phenyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). Durch Reduktion von Dypnon (S. 485) mit Natriumamalgam und Essigsäure (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 232). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzalacetophenon (KOHLER, *Am.* **31**, 655). Aus Propenyl-phenyl-keton (S. 368) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (K., *Am.* **42**, 394). Neben Propenyl-phenyl-keton aus Crotonsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ in CS_2 im direkten Sonnenlicht (K., *Am.* **42**, 395). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). F: 74° (K., *Am.* **31**, 655), 72° (H., Go.), 70° (GR.). Kp: 340—345° (korr.) (GR.); Kp_{18}: 200° (H., Go.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin (GR.; K., *Am.* **31**, 655). — Gibt bei der Oxydation mit Dichromatmischung 2 Mol.-Gew. Benzoesäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **13**, 642). Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor in α.γ-Diphenyl-butan (?) (Bd. V, S. 616) über (GR.). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 380—400° entstehen Benzoesäure und ein Öl vom Siedepunkt 138—140° (T., Z.).

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und KOH auf die alkoh. Lösung des Phenyl-[β-phenyl-propyl]-ketons (KOHLER, *Am.* **31**, 655). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

γ.γ.γ-Trichlor-β-phenyl-butyrophenon $C_{16}H_{13}OCl_3 = C_6H_5 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf [γ.γ.γ-Trichlor-propenyl]-phenyl-keton (S. 368) (KOHLER, *Am.* **38**, 548). — F: 137°.

4. ***α-Oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-Benzyl-propiophenon, ω-Methyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Benzyl-acetophenon (S. 444) durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Methyljodid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8). — Flüssig. Kp_{11}: 184—186°.

γ-Chlor-α-oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-[α-Chlor-benzyl]-propiophenon $C_{16}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Propiophenon mit HCl und läßt 2 Tage in Eiswasser stehen (KOHLER, *Am.* **31**, 656). — Krystalle (aus Ligroin). F: 83°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in α-Benzal-propiophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$ über.

β.γ-Dibrom-α-oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-Benzal-propiophenon-dibromid $C_{16}H_{14}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzal-propiophenon (S. 490) und Brom in Chloroform (ABELL, *Soc.* **79**, 935). — Öl.

5. ***α-Oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan, β-p-Tolyl-propiophenon, ω-p-Tolubenzyl-acetophenon*** $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α.β-Dibrom-β-p-tolyl-propiophenon $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Methyl-benzal]-acetophenon mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Wasserbadtemperatur (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2283). — Nadeln (aus CS_2). F: 159°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-propiophenon $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Nitro-4-methyl-benzal]-acetophenon mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung (H., B., *B.* **32**, 2285). — Krystalle (aus CS_2). F: 171—172°.

6. ***α'-Oxo-α-äthyl-dibenzyl, α-Oxo-α.β-diphenyl-butan, α-Phenyl-α-benzoyl-propan, Phenyl-[α-phenyl-propyl]-keton, α-Phenyl-butyrophenon, ms-Äthyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin, Äthylhaloid und festem Natron (JANSSEN, *A.* **250**, 132; vgl. V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1299). — Aus der Verbindung $C_2H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot \overset{O\text{———}O}{C(C_6H_5) \cdot C(OH)} \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2703) beim Erhitzen auf 170° (KOHLER, *Am.* **36**, 189). — Nadeln. F: 58°; Kp: 323—324° (korr.) (V. M., OE.).

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1299).

7. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-butan, α-Acetyl-dibenzyl, α-Phenyl-α-benzyl-aceton*** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Oxo-α.β-diphenyl-α-butylen durch Behandlung mit 3%igem Natriumamalgam in alkoh. Lösung bei 40—50° unter Einleiten von feuchtem CO_2 (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 662). Aus α-Chlor-γ-oxo-α.β-diphenyl-butan in gleicher Weise (G., K.). — Öl. Erstarrt glasig in einer Kältemischung. Kp: 311—312°.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus α-Phenyl-α-benzyl-aceton durch Kochen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (G., K., *M.* **22**, 661). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

α-Chlor-γ-oxo-α.β-diphenyl-butan, α-Phenyl-α-[α-chlor-benzyl]-aceton $C_{16}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 667. — *B.* Beim Sättigen eines molekularen Gemisches von Phenylaceton und Benzaldehyd mit trocknem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (G., KNÖPFER, *M.* **18**, 442). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 140° (Zers.) (G., KN.). — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von HCl γ-Oxo-α.β-diphenyl-α-butylen (G., KN., *M.* **18**, 444; **19**, 408). Gibt bei Behandlung mit 3%igem Natriumamalgam in alkoh. Lösung bei 40—50° unter Einleiten von CO_2 α-Phenyl-α-benzyl-aceton (G., KR., *M.* **22**, 660). Gibt bei kurzem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol eine Verbindung $C_{32}H_{31}O_2NCl_2$ [F: 130°], bei andauerndem Kochen das Oxim des γ-Oxo-α.β-diphenyl-α-butylens (G., KN., *M.* **20**, 739). Wird durch längeres Kochen mit konz. Kalilauge nur wenig angegriffen (G., KN., *M.* **19**, 408). Gibt bei der Destillation mit Kalk Stilben (G., KN., *M.* **19**, 409). Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung das Nitril der α.β-Diphenyl-β-acetyl-propionsäure $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1299) (G., KN., *M.* **19**, 410).

8. ***α-Oxo-4-äthyl-dibenzyl, Benzyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, 4-Äthyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylbenzol und Phenylessigsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1681). — Blättchen. F: 64°. Destilliert unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei der Oxydation Terephthalsäure. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190—200° zu 4-Äthyl-dibenzyl reduziert. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150—160° Benzyl-[4-äthyl-phenyl]-carbinol.

x.x-Dibrom-4-äthyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{14}OBr_2$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine äther. Lösung des Äthyldesoxybenzoins (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1681). — Tafeln. F: 113°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. — $AgNO_3$ scheidet alles Brom ab.

9. ***α-Oxo-2.4-dimethyl-dibenzyl, Benzyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4-Dimethyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von m-Xylol und Phenylessigsäurechlorid, neben wenig Benzyl-[x.x-dimethyl-phenyl]-keton (s. u.) (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1681). — Öl. Kp: 350° (S.); Kp_{22}: 206—208° (WEGE, *B.* **24**, 3541). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol (W.). — Liefert bei der Oxydation 2.4-Dimethyl-benzoesäure (S.).

10. ***α-Oxo-2.5-dimethyl-dibenzyl, Benzyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5-Dimethyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Xylol und Phenylessigsäurechlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (WEGE, *B.* **24**, 3540). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —12°. Kp_{26}: 220—230°.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 99° (W., *B.* **24**, 3542).

11. ***α-Oxo-3.4-dimethyl-dibenzyl, Benzyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4-Dimethyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und o-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEGE, *B.* **24**, 3540). — Gelbe Blättchen. F: 95°. Kp_{22}: 210—220°. Leicht löslich in Äther und Ligroin.

12. ***α-Oxo-x.x-dimethyl-dibenzyl, Benzyl-[x.x-dimethyl-phenyl]-keton, x.x-Dimethyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben viel Benzyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton beim Behandeln eines Gemenges von m-Xylol und Phenylessigsäurechlorid mit $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* **15**, 1681). — F: 92,5—93°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol.

13. ***α-Oxo-4.4'-dimethyl-dibenzyl, p-Tolyl-p-tolubenzyl-keton, 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin, Desoxy-p-toluoin*** $C_{16}H_{16}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Zu einer Lösung von 1 Tl. p-Toluoin in 3—4 Tln. 75%igem Alkohol gibt man 1/2 Tl. Zink, erhitzt zum Kochen, fügt allmählich 2 Tle. mit HCl gesättigten 85%igen Alkohol hinzu und kocht 2—3 Stdn. (STIERLIN, *B.* **22**, 383). Beim Eintröpfeln von 60 g einer Mischung von konz. Schwefelsäure mit ihrem halben Vol. Wasser in eine erwärmte Lösung von 10 g 4.4'-Dimethyl-tolan in 500 g Eisessig; man erwärmt 10 Stdn. auf 60—70° und gießt dann auf Eis (BUTTENBERG, *A.* **279**, 335). Man erhitzt 10 g ω-Chlor-4-methyl-acetophenon mit 200 g Toluol und 20 g $AlCl_3$ 1 1/2 Stdn. zum Sieden (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 508). Zu einem kochenden Gemisch von 200 g Toluol und 60—70 g $AlCl_3$ läßt man allmählich 30 g Chloracetylchlorid zufließen (C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (ST.; B.), 97—98° (C.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (ST.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam α-Oxy-α.β-di-p-tolyl-äthan und eine bei 226° schmelzende Verbindung $C_{32}H_{34}O_2$ (B.).

Oxim $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin beim Erhitzen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung im Druckrohr auf 100° (BUTTENBERG, *A.* **279**, 336). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°.

14. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-butan, α-Acetonyl-diphenylmethan, Methyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, Benzhydryl-aceton*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Benzhydryl-acetessigsäure-äthylester mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Ätzkali in $2^0/_0$iger alkoh. Lösung (HENDERSON, PARKER, *Soc.* **71**, 678). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalaceton, neben γ-Oxy-α.γ-diphenyl-α-butylen (KOHLER, *Am.* **38**, 530). — F: 47,5° (H., P.). Kp: 315° (H., P.); Kp_{20}: 194° (K.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (H., P.).

Oxime $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$.

a) Niedrigschmelzendes Oxim. *B.* Aus Benzhydryl-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH, neben dem hochschmelzenden, stereoisomeren Oxim; man trennt durch Extraktion mit Ligroin (K., *Am.* **38**, 531). — Platten (aus Ligroin + etwas Äther). F: 91°. Löslich in Ligroin.

b) Hochschmelzendes Oxim. *B.* s. o. bei a). — Nadeln (aus Äther). F: 128°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin (K., *Am.* **38**, 531).

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzhydryl-aceton, gelöst in Alkohol, durch 1 Mol.-Gew. salzsaures Semicarbazid bei Gegenwart von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumacetat in konz. wäßr. Lösung (HENDERSON, PARKER, *Soc.* **71**, 678). — Krystalle. F: 171°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, wenig in Benzol, ziemlich in heißem Alkohol.

15. ***α-Oxo-β.β-diphenyl-butan, α.α-Diphenyl-butyraldehyd, Äthyl-diphenyl-acetaldehyd*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-butan und siedender $20^0/_0$iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127, 651 Anm. 1, 1243; *A. ch.* [8] **16**, 256). — Kp_{760}: 312—316°; Kp_{12}: 185—190°. — Bei der Oxydation mit Ag_2O entsteht α.α-Diphenyl-buttersäure. Reduziert Silberlösung in der Hitze. Verbindet sich nicht mit Disulfit.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot OH$. F: 128—129° (T., D.).

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2C(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 167° (T., D.).

16. ***γ-Oxo-β.β-diphenyl-butan, Methyl-[α.α-diphenyl-äthyl]-keton, α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton*** $C_{16}H_{16}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoh. Lösung von Acetophenon mit Zink und Salzsäure unter Erwärmen (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **11**, 1989). — Prismen (aus Alkohol). F: 41—41,5°. Kp: 310—311° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und in heißem Alkohol. — Bei der Oxydation entstehen α.α-Diphenyl-propionsäure (Syst. No. 952), Benzophenon und etwas Benzoesäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird β.β-Diphenyl-butan gebildet. Beim Glühen mit Natronkalk entsteht α.α-Diphenyl-äthan neben Essigsäure.

17. ***β-Oxo-α.α-di-p-tolyl-äthan, Di-p-tolyl-acetaldehyd*** $C_{16}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CHO$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von β-Äthoxy-α.α-di-p-tolyl-äthylen mit $20^0/_0$iger Salzsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2295). — Farbloses, schwach riechendes Öl. Kp_{26}: 213°. — Reduziert leicht FEHLINGsche Lösung und Silberlösung. Verbindet sich mit Disulfit.

Oxim $C_{16}H_{17}ON = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Di-p-tolyl-acetaldehyd und Hydroxylamin in Alkohol (ST., *B.* **39**, 2296). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Semicarbazon $C_{17}H_{19}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185°; leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, schwer in Gasolin, Ligroin (ST.).

18. ***α-Oxo-4-propyl-diphenylmethan, Phenyl-[4-propyl-phenyl]-keton, 4-Propyl-benzophenon*** $C_{16}H_{16}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propylbenzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (SMITH, *B.* **24**, 4032). — Dickes Öl. Kp_{716}: 344—346°.

Oxime $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) anti-Phenyl-[4-propyl-phenyl]-ketoxim, syn-[4-Propyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{16}H_{17}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben anti-[4-Propyl-phenyl]-phenyl-ketoxim beim Stehenlassen von 4-Propyl-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung; man fällt das Gemisch der Oxime nach Zusatz

von Wasser durch Ansäuern aus und trennt sie durch fraktionierte Fällung der Eisessiglösung (SMITH, *B.* **24**, 4033). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 130°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das stereoisomere Oxim, in Äther und Eisessig fast ebenso leicht löslich. — Durch Behandeln mit PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Benzoesäure-[4-propyl-anilid]. — Das Acetat, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 116° (S.). Lagert sich beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das stereoisomere Acetat um (S.).

b) syn-Phenyl-[4-propyl-phenyl]-ketoxim, anti-[4-Propyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{16}H_{17}ON = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* s. S. 455 bei dem syn-[4-Propyl-phenyl]-phenyl-ketoxim. — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig beim Verdünnen mit Wasser). F: 104° (SMITH, *B.* **24**, 4033). — Durch Behandeln mit PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man [p-Propyl-benzoesäure]-anilid (S.). — Das Acetat, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 66° (S.). Bleibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid unverändert (S.).

19. ***a*-Oxo-4-isopropyl-diphenylmethan, *p*-Benzoyl-cumol, Phenyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton, 4-Isopropyl-benzophenon** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Isopropyl-benzoylchlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SMITH, *B.* **24**, 4035). Aus Cumol und Benzoylchlorid in Ligroin bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1000). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{738}: 343° (S.); Kp_{760}: 334—336° (geringe Gelbfärbung); Kp_{20}: 203—204° (K., A.). D_4^{15}: 1,0364 (K., A.). — Gibt, mit Natrium in Alkohol behandelt, 4-Isopropyl-diphenylmethan (K., A.).

Oxime $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) anti-Phenyl-[4-isopropyl-phenyl]-ketoxim, syn-[4-Isopropyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{16}H_{17}ON = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben anti-[4-Isopropyl-phenyl]-phenyl-ketoxim beim Stehenlassen von 4-Isopropyl-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung; man trennt das Gemisch der Oxime durch fraktionierte Fällung der Eisessiglösung (SMITH, *B.* **24**, 4036). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. In Alkohol und Eisessig viel leichter löslich als das stereoisomere Oxim. — Geht beim Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung sowie bei langem Stehen der Eisessiglösung in das stereoisomere Oxim über. Durch Behandlung mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man [4-Isopropyl-benzoesäure]-anilid und Benzoesäure-[4-isopropyl-anilid]. — Das Acetat, aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, ist ölig (S.). Geht beim Erwärmen für sich oder in alkoh. Lösung in das stereoisomere Acetat über (S.).

b) syn-Phenyl-[4-isopropyl-phenyl]-ketoxim, anti-[4-Isopropyl-phenyl]-phenyl-ketoxim $C_{16}H_{17}ON = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* s. o. bei a). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (SMITH, *B.* **24**, 4036). — Durch Behandlung mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man [4-Isopropyl-benzoesäure]-anilid (S.). — Das Acetat, aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten, bildet Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 90°, leicht löslich in Alkohol und Äther (S.).

20. ***a*-Oxo-2.4.5-trimethyl-diphenylmethan, 5-Benzoyl-pseudocumol, Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.5-Trimethyl-benzophenon** $C_{16}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pseudocumol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstofflösung (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 491) oder in Ligroinlösung (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1001). — Kp: 328—329° (E.); Kp_{760}: 328°; Kp_{23}: 211° (K., A.). D_4^{18}: 1,0332 (K., A.). — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. Permanganatlösung bei 100° oder mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) bei 200° im Druckrohr Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5) (Syst. No. 1374) und eine Methylbenzophenondicarbonsäure (Syst. No. 1344) (E.). Liefert bei Behandlung der alkoh. Lösung mit Natrium 2.4.5-Trimethyl-diphenylmethan (K., A.). Wird von konz. Schwefelsäure bei 100° in Benzoesäure und Pseudocumol-sulfonsäure-(5) gespalten (E.).

x.x.x-Trinitro-2.4.5-trimethyl-benzophenon vom Schmelzpunkt 185° $C_{16}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_3C_{16}H_{13}O$. *B.* Neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 155° (s. u.) beim Eintragen von 2.4.5-Trimethyl-benzophenon in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (D: 1,45) und Pyroschwefelsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 493). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. In Alkohol kaum löslich.

x.x.x-Trinitro-2.4.5-trimethyl-benzophenon vom Schmelzpunkt 155° $C_{16}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_3C_{16}H_{13}O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 155°; in Alkohol ziemlich leicht löslich (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 493).

21. ***a-Oxo-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan, eso-Benzoyl-mesitylen, Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trimethyl-benzophenon*** $C_{16}H_{16}O$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesitylen und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 202), zweckmäßig in Schwefelkohlenstofflösung (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 486; MONTAGNE, *R.* **27**, 355). — Farblose Prismen (aus Äther-Alkohol); Säulen oder Tafeln (aus Aceton oder aus Äther und Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 130). F: 35,5° (LOU.), 35° (E.). Kp: 318—320° (LOU.); Kp_{777}: 326,5—327° (MO.); Kp_{17}: 189° (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1001). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigsäure und Petroläther (LOU.). — Beim Behandeln mit gesättigter $KMnO_4$-Lösung bei 100° oder beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) auf 200° entsteht neben anderen Produkten eine bei 245° schmelzende Methylbenzophenondicarbonsäure (Syst. No. 1344) (E.). Wird von Chromsäuregemisch zu 4.6-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und 2.6-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1299) oxydiert (LOU.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen bei 160—180° Benzylmesitylen, Toluol und Mesitylen (LOU.). Gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (LOU.) oder mit Zinkstaub und Kalilauge (E.) Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-carbinol. Liefert bei Einw. von Natrium auf die alkoh. Lösung Benzylmesitylen und Mesitylen (K., A.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht angegriffen (MO.). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Mesitylen und Benzoesäure (LOU.). Wird bei 190° von konz. Salzsäure zu 40%, von konz. Bromwasserstoffsäure zu 62% in Benzoesäure und Mesitylen gespalten (WEILER, *B.* **32**, 1908, 1911). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur eine 2.4.6-Trimethylbenzophenon-monosulfonsäure; wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Benzoesäure und Mesitylensulfonsäure zerlegt (CLAUS, *B.* **19**, 2879; E.). Liefert beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure Mesitylen (K., LICKROTH, *B.* **32**, 1565). Reagiert nicht mit Hydroxylamin (HANTZSCH, *B.* **23**, 2772), selbst nicht bei 120° im Einschlußrohr (SMITH, *B.* **24**, 4052). Gibt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon (BAUM, *B.* **28**, 3210).

x.x.x-Trinitro-2.4.6-trimethyl-benzophenon vom Schmelzpunkt 188° $C_{16}H_{13}O_7N_3$ = $(O_2N)_3C_{16}H_{13}O$. *B.* Neben einem bei 145° schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Eintragen von 2 g 2.4.6-Trimethyl-benzophenon in ein kaltes Gemisch aus 30 ccm Salpetersäure (D: 1,45) und 10 ccm Pyroschwefelsäure; man kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol aus, wobei fast nur das Isomere vom Schmelzpunkt 145° gelöst wird (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 488). — Farblose Nadeln. F: 188°. Fast unlöslich in Alkohol.

x.x.x-Trinitro-2.4.6-trimethyl-benzophenon vom Schmelzpunkt 145° $C_{16}H_{13}O_7N_3$ = $(O_2N)_3C_{16}H_{13}O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 145°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 489).

22. ***a-Oxo-2.4.2'-trimethyl-diphenylmethan, o-Tolyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4.2'-Trimethyl-benzophenon*** $C_{16}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid und m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (SMITH, *B.* **24**, 4050). — Dickes Öl. Kp_{728}: 329—330°. — Beim Erhitzen mit saurer oder alkal. Hydroxylaminlösung im Druckrohr auf 120° entstehen o-Toluylsäure-[2.4-dimethyl-anilid] und [2.4-Dimethylbenzoesäure]-o-toluidid.

23. ***a-Oxo-2.4.3'-trimethyl-diphenylmethan, m-Tolyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4.3'-Trimethyl-benzophenon*** $C_{16}H_{16}O$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und m-Xylol in siedendem Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SEER, *M.* **32**, 156). — Dickflüssige, dunkelbraune Masse. Kp: 315—320°. — Gibt bei längerem Kochen 2.6-Dimethyl-anthracen.

6. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-2-benzyliden-cycloheptadien-(4.6)-on-(3), 1.1.4-Trimethyl-2-benzal-cycloheptadien-(4.6)-on-(3), Benzaleucarvon*** $C_{17}H_{18}O$ =
$C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C(CH_3)$
$(CH_3)_2C$——$CH:CH$ >CH. *B.* Neben einer Verbindung $C_{24}H_{24}O_2$ (S. 207) aus Eucarvon (S. 151) und Benzaldehyd mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung (WALLACH, *B.* **29**, 1600; W., LÖHR, *A.* **305**, 242). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 112—113°.

2. ***γ-Oxo-a.ε-diphenyl-pentan, Di-β-phenäthyl-keton, a.a'-Dibenzyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von β-Phenäthylstyryl-keton (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 234). Durch Destillation von hydrozimtsaurem Calcium (DÜNSCHMANN, V. PECHMANN, *A.* **261**, 188), im CO_2-Strom (MANCHOT, KRISCHE,

A. **337**, 188). Beim Kochen von α.α'-Dibenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 1344) mit verd. Schwefelsäure oder verd. alkoh. Kali (D., v. P.). Neben Benzylaceton durch Verseifen der öligen Anteile der Benzylierungsprodukte des Acetondicarbonsäureesters (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1999). — Krystallmasse. F: 9—10° (F., SCH.). Kp: 352° (F., SCH.); Kp_{130}: 280—285° (D., v. P.); Kp_{15}: 225° (M., K.). — Verbindet sich nicht mit Disulfit (F., SCH.). Gibt mit alkoh. Schwefelammonium die Verbindung $C_{34}H_{38}S_2$ [leicht verschmierende Krystallnadeln (aus Aceton + Alkohol); F: 112°] (M., K.; M., ZAHN, *A.* **345**, 332).

Oxim $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus α.α'-Dibenzyl-aceton durch Kochen mit der molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins und etwas Salzsäure in wäßr.-alkoh. Lösung (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 187). — Nadeln. F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Bis-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 B (zu dieser Bezeichnung vgl. VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1480; V., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3530 Anm. 3) $C_{17}H_{16}OBr_2 = (C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Durch 16—20-stdg. Überleiten von HBr über gepulvertes Dibenzalaceton (V., H., *B.* **36**, 3542; V., SIEBERT, *B.* **37**, 3364). Bei sehr langer Einw. von HBr auf Dibenzalaceton in Petroläther (V., S.). Beim Überleiten von HBr über [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (Dibenzalacetonmonohydrobromid B, S. 493) (V., S.). — Weiße zugespitzte Krystalle oder vierseitige Tafeln (aus Petroläther + Amylalkohol). Wird bei 65—73° orange, bei 96—98° rotorange und schmilzt bei 124—126° unter Gasentwicklung (V., H.). Schwer löslich in Petroläther, wasserhaltigem Äther, leicht in Benzol, CS_2, Aceton, sehr leicht in Chloroform (V., H.). — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich bis bräunlich (V., S.). Kalte konz. Schwefelsäure löst unter Gelbfärbung und Abspaltung von HBr (V., H.). 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform erzeugt [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton (V., S.), mit 2 Mol.-Gew. entsteht Bis-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton (V., S.). Ist beim Überleiten von HBr beständig; beim Einleiten von HBr in die äther. oder benzolische Lösung erfolgt dagegen Gelb- bis Rotfärbung, und beim Verdunsten des Solvens hinterbleibt ein Gemisch von Dibenzalaceton und seinen Hydrobromiden B (V., S.). Gibt an kaltes Wasser nur Spuren HBr ab und wird auch von warmem Wasser nur langsam zersetzt (V., H.; V., S.). Beim Kochen mit Äther, besser bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in der Kälte entsteht das [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (Benzalacetonmonohydrobromid B); bei längerem Kochen mit Äther oder Natriumacetat + Eisessig oder bei Einw. von überschüssigem Natriumäthylat entsteht Dibenzalaceton (V., S.).

Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 A $C_{17}H_{16}OBr_2 = C_{17}H_{14}O + 2HBr$ s. bei Dibenzalaceton, S. 503.

[β-Chlor-β-phenyl-äthyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalaceton-hydrochlorid-dibromid $C_{17}H_{15}OClBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von Brom zu einer Chloroformlösung des [β-Chlor-β-phenyl-äthyl]-styryl-ketons (Dibenzalacetonmonohydrochlorid B) bei —15° (THIELE, STRAUS, *B.* **36**, 2376). — Farblose Nädelchen (aus CS_2 oder Chloroform-Petroläther). F: 128°.

[β-Brom-β-phenyl-äthyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalaceton-hydrobromid-dibromid $C_{17}H_{15}OBr_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform auf [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (Dibenzalacetonmonohydrobromid B) (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3368). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform auf Bis-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-keton (Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 B) (V., S.). Aus [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (Dibenzalaceton-dibromid) und HBr in Eisessig (V., S.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 125° gelb, schmilzt bei 134—137°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, Äther, Petroläther.

Bis-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton, Dibenzalaceton-tetrabromid $C_{17}H_{14}OBr_4 = (C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr)_2CO$. *B.* Man gießt 4 At.-Gew. Brom in eine Lösung von Dibenzalaceton in Chloroform (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2461; CLAIS., PONDER, *A.* **223**, 142). Durch Einw. von Brom auf „Dibenzalaceton-bis-hydrochlorid 2 A" (S. 502) in Tetrachlorkohlenstoff (THIELE, STRAUS, *B.* **36**, 2376). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (Dibenzalacetonmonohydrobromid B) (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3368). Bei der Einw. von 2 Mol-Gew. Brom auf Bis-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-keton (Dibenzalaceton-bis-hydrobromid 2 B) (V., S.). — Farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 208—211°; sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (CLAIS., P.). — Gibt mit alkoh. Kali Phenylacetylen sowie etwas Acetophenon und andere Produkte (MÜHLHAUSEN, *B.* **39**, 4146).

Bis-[α.β-dibrom-β-[3-chlor-phenyl]-äthyl]-keton, Bis-[3-chlor-benzal]-aceton-tetrabromid $C_{17}H_{12}OCl_2Br_4 = (C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr)_2CO$. *B.* Durch Bromieren von Bis-[3-chlor-benzal]-aceton (S. 505) in Chloroformlösung (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. **31**,

469; *J. pr.* [2] **60**, 156). — Weiße Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bis-{β-[4-nitro-phenyl]-äthyl}-keton, α.α'-Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton $C_{17}H_{16}O_5N_2$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$. *B.* Beim Kochen von Natriumacetondicarbonsäurediäthylester und p-Nitro-benzylchlorid, neben anderen Produkten (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1993). — Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 136—138°.

Bis-{α.β-dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-äthyl}-keton, Bis-[4-nitro-benzal]-aceton-tetrabromid $C_{17}H_{12}O_5N_2Br_4$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2CO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in Essigsäure gelöstes Bis-[4-nitro-benzal]-aceton (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **31**, 1512). — Weiße Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 239°. Schwer löslich in gewöhnlichen Solvenzien.

Bis-{α.β-dibrom-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-äthyl}-keton, Bis-[5-chlor-2-nitro-benzal]-aceton-tetrabromid $C_{17}H_{10}O_5N_2Cl_2Br_4$ = $(O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CHBr \cdot CHBr)_2CO$. *B.* Aus Bis-[5-chlor-2-nitro-benzal]-aceton, gelöst in Eisessig, und Brom (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 144). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 199—200° (Zers.). Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

3. ***β-Oxo-α-phenyl-δ-p-tolyl-butan, Benzyl-[β-p-tolyl-äthyl]-keton, α-Phenyl-α'-p-tolubenzyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Benzyl-[α.β-dibrom-β-p-tolyl-äthyl]-keton $C_{17}H_{16}OBr_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus Benzyl-[4-methyl-styryl]-keton durch 2 At.-Gew. Brom in Chloroform (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 752). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Durch Erwärmen des bei 106° schmelzenden Stereoisomeren (s. o.) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (G., K., *M.* **22**, 752). — Weiße Nadeln (aus Äther-Alkohol). Beginnt bei 70° zu sintern und ist bei 89° vollkommen geschmolzen.

4. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-pentan, Benzyl-[α-phenyl-propyl]-keton, α-Äthyl-α.α'-diphenyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylketon und Äthyljodid durch alkoh. Natriumäthylatlösung (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868; OPOLSKI, *C.* **1900 II**, 476). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48°; Kp_{66}: 232°; D^{18}: 1,0115; n_D^{18}: 1,5448 (O.).

Oxim $C_{17}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-α.α'-diphenyl-aceton mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (FRANCIS, *Soc.* **75**, 868). — Prismen (aus Alkohol). F: 106° (F.), 102,5° (OPOLSKI, *C.* **1900 II**, 476).

5. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-pentan, Phenyl-[β-phenyl-butyl]-keton, β-Phenyl-valerophenon*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Benzalacetophenon (KOHLER, *Am.* **38**, 548). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{17}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenyl-valerophenon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung (K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°.

6. ***γ-Oxo-α-phenyl-β-benzyl-butan, α.α-Dibenzyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O$ = $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$.

α.α-Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton $C_{17}H_{16}O_5N_2$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des α.α-Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters mit Salzsäure (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1993). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108,5—109,5°.

7. ***α-Oxo-γ-methyl-α.γ-diphenyl-butan, β-Phenyl-isovalerophenon*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-β-butylen (S. 373) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **42**, 400). — Kp_{20}: 185—187°.

Oxime $C_{17}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Neben der hochschmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem KOH auf β-Phenyl-isovalerophenon in Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 400). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

b) Hochschmelzende Form. *B.* s. o. bei a). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 111°; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin (K., *Am.* **42**, 400).

8. ***α-Oxo-β.β-dimethyl-α.γ-diphenyl-propan, α-Benzyl-isobutyrophenon, ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon*** $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus

α-Benzyl-propiophenon durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Methyljodid in siedendem Toluol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8). Aus Isobutyrophenon durch Einw. von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung (H., B.). — Öl. Kp_{11}: 180—185°. — Läßt sich durch Erhitzen mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in α.α-Dimethyl-β-phenyl-propionamid und Benzol spalten.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 191° (H., B., *C. r.* **149**, 8).

9. ***β-Oxo-α.γ-di-p-tolyl-propan, Di-p-tolubenzyl-keton, α.α'-Di-p-tolyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von p-tolylessigsaurem Barium (ERRERA, *G.* **21** I, 102). — Tafeln (aus Alkohol). F: 54°. — Das Oxim schmilzt bei 106°.

10. ***α'-Oxo-α-propyl-dibenzyl, α-Oxo-α.β-diphenyl-pentan, Phenyl-[α-phenyl-butyl]-keton, α-Phenyl-valerophenon, ms-Propyl-desoxybenzoin*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumdesoxybenzoin und Propylbromid (BISCHOFF, *B.* **22**, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 33°; Kp: 328—331° (korr.).

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (B., *B.* **22**, 346).

11. ***α'-Oxo-α-isopropyl-dibenzyl, δ-Oxo-β-methyl-γ.δ-diphenyl-butan, Phenyl-[α-phenyl-isobutyl]-keton, α-Phenyl-isovalerophenon, ms-Isopropyl-desoxybenzoin*** $C_{17}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumdesoxybenzoin und Isopropylbromid (E. BISCHOFF, *B.* **22**, 347). — F: 48°. Kp: 324—326° (korr.).

Oxim $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70° (E. B., *B.* **22**, 347).

12. ***α-Oxo-2.4.6-trimethyl-dibenzyl, β-Oxo-α-phenyl-β-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-äthan, Benzyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trimethyl-desoxybenzoin*** $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesitylen und Phenylessigsäurechlorid in Petroläther in Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1564). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt unterhalb 30°. Kp_{21}: 204°. D_4^{18}: 1,046. — Liefert beim Kochen mit sirupöser Phosphorsäure Mesitylen.

13. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-pentan, Äthyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{17}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-styryl-keton (S. **373**) bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 533). — Flüssig. Kp: 334—335°.

Oxime $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus Äthyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton und Hydroxylamin in alkal. Lösung, neben einem bei 146° schmelzenden Stereoisomeren (s. u.); man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol (K., *Am.* **38**, 534). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 117°. In verd. Alkohol leichter löslich als das bei 146° schmelzende Stereoisomere.

b) Hochschmelzende Form. *B.* s. o. bei der niedrig schmelzenden Form. — Nadeln. F: 146°; schwer löslich in verd. Alkohol (K., *Am.* **38**, 534).

14. ***β-Oxo-α.α-di-o-tolyl-propan, α.α-Di-o-tolyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Milchsäureester auf o-Tolylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis und Essigsäure (STOERMER, *B.* **39**, 2305). — Dickes Öl. Kp_{12}: 198°. — Das Oxim bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, das Semicarbazon Krystalle (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 152° (ST.).

15. ***β-Oxo-α.α-di-p-tolyl-propan, α.α-Di-p-tolyl-aceton*** $C_{17}H_{18}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Milchsäureester auf p-Tolylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure und Eis (STOERMER, *B.* **39**, 2304). Aus α.α-Di-p-tolyl-propylenglykol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Destillation (schon bei 30 mm Druck) (ST.). — Öl. Kp_{20}: 194°.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°; fast unlöslich in Natronlauge (ST., *B.* **39**, 2304).

Semicarbazon $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172° (ST., *B.* **39**, 2304).

16. *a-Oxo-2-methyl-5-isopropyl-diphenylmethan, 2-Benzoyl-cymol, Phenyl-carvacryl-keton, 2-Methyl-5-isopropyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoesäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 546). Beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, M., *B.* **6**, 1244). Aus Cymol und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **19**, 2880; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 494). — Erstarrt nicht im Kältegemisch (K., M.). Kp: ca. 340° (K., M.). Kp_{35}: 223—224° (CLAUS, ELBS, *B.* **18**, 1798; E., *J. pr.* [2] **35**, 494). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Eisessig (E.). — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 250° im Druckrohr erhält man Benzoylterephthalsäure (E.). Die Reduktion mit Zinkstaub und Alkali ergibt Phenyl-carvacryl-carbinol (C., E.; E.). Gibt beim Erwärmen mit Brom und Eisen auf 130—140° Benzoesäure und 2-Brom-cymol (E.). Liefert mit Pyroschwefelsäure gelinde erwärmt eine Sulfonsäure $C_{17}H_{18}O_4S$ (Syst. No. 1572) (E.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser auf dem Wasserbade in die Cymol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1523) und Benzoesäure (E.).

17. *a-Oxo-2.3.4.6-tetramethyl-diphenylmethan, eso-Benzoyl-isodurol, Phenyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-keton, 2.3.4.6-Tetramethyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Isodurol (dargestellt aus Toluol, Methylchlorid und $AlCl_3$) und Benzoylchlorid (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 171). — Krystalle. F: 62—63°. Kp: ca. 300°. — Wird von Kali in Benzoesäure und Isodurol gespalten.

18. *a-Oxo-2.3.5.6-tetramethyl-diphenylmethan, eso-Benzoyl-durol, Phenyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-keton, 2.3.5.6-Tetramethyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_4C_6H \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Durol mit überschüssigem Benzoylchlorid und $AlCl_3$, indem man die Temperatur allmählich bis auf 120° steigert (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *A. ch.* [6] **1**, 511). — F: 119°; Kp_{725}: 343—343,5° (FR., C., A.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (FR., C., A.). — Gibt beim Behandeln mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung neben anderen Produkten eine Trimethylbenzoldicarbonsäure (F. MEYER, ADOR, *J.* **1879**, 562). Mit verd. Salpetersäure entstehen 2.6-Dimethyl-benzophenon-dicarbonsäure-(3.5) (?) (Syst. No. 1344) und zwei in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (F. M., A.). Wird von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor bei 200—240° zu Tetramethylbenzyl-benzol (Bd. V, S. 620) reduziert (FR., C., A.). Gibt bei Einw. von überschüssigem Brom Benzoylbromid, eso-Dibrom-durol (Bd. V, S. 432) und x.x.x.x.x-Pentabrom-benzoyldurol (FR., C., A.). Wird von schmelzendem Kali in Durol und Benzoesäure gespalten (FR., C., A.).

x.x.x.x.x-Pentabrom-benzoyldurol, x.x.x.x.x-Pentabrom-2.3.5.6-tetramethylbenzophenon $C_{17}H_{13}OBr_5$. *B.* Entsteht neben eso-Dibrom-durol und Benzoylbromid beim Zusammenbringen von Benzoyldurol mit überschüssigem Brom (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *A. ch.* [6] **1**, 515). — Nadeln. F: 224—225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

19. *a-Oxo-2.4.2'.4'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf m-Xylol und Tetrachlorkohlenstoff und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig (BOESEKEN, *R.* **24**, 4). Durch trockne Destillation von 2.4-dimethyl-benzoesaurem Calcium (B., *R.* **26**, 286). — Kp_7: 188°; D^{15}: 1,043; n^{15}: 1,5869 (B., *R.* **26**, 286). — Wird durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nicht angegriffen. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh., schwach alkal. Lösung lediglich 2.4-Dimethyl-benzoesäure (B., *R.* **26**, 286).

20. *a-Oxo-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylol und Phosgen in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ im verschlossenen Gefäß (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 481). — Dickflüssig. Kp: 325—327°. — Zerfällt bei anhaltendem Sieden in 1.4.6-Trimethyl-anthracen und Wasser.

21. *a-Oxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-diphenylmethan, Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-keton, 3.4.3'.4'-Tetramethyl-benzophenon* $C_{17}H_{18}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus $a.a$-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-äthylen durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, REINTKE, *B.* **38**, 844). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Äther.

Oxim $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethylbenzophenon durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (B., R., *B.* **38**, 844). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{20}O$.

1. ***α-Oxo-γ-methyl-α.γ-diphenyl-pentan, β-Methyl-β-phenyl-valerophenon*** $C_{18}H_{20}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Dypnon (S. 485) (KOHLER, *Am.* **38**, 557). — Öl. Kp_{18}: 202°.

Oxim $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Hornartige, nicht krystallisierende Masse. Kp_{15}: 222° (K., *Am.* **38**, 557).

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, β-Phenäthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton*** $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

[α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton $C_{18}H_{18}OBr_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Brom in CS_2 auf [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-styryl-keton (KOHLER, *Am.* **38**, 555). — Nadeln (aus Chloroform). F: 122° (Zers.).

3. ***α'-Oxo-α-isobutyl-dibenzyl, ε-Oxo-β-methyl-δ.ε-diphenyl-pentan, Phenyl-[α-phenyl-isoamyl]-keton, α-Phenyl-isocaprophenon, ms-Isobutyl-desoxybenzoin*** $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin und Isobutylbromid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Kp: 329,5—330,5° (korr.).

Oxim $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Prismen. F: 118° (V. M., OE., *B.* **21**, 1299).

4. ***β-Oxo-γ.δ-diphenyl-hexan, α-Äthyl-α'-acetyl-dibenzyl, Methyl-[α.β-diphenyl-butyl]-keton*** $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid sowohl auf die feste als auch auf die ölige Form des α.β-Diphenyl-valeronitrils (Syst. No. 952), neben dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren (KOHLER, *Am.* **35**, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. bei dem hochschmelzenden Diastereoisomeren. — Krystalle (aus Ligroin). F: 56° (K., *Am.* **35**, 399).

5. ***γ-Oxo-β-methyl-ε.ε-diphenyl-pentan, Isopropyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{18}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-styryl-keton bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 535). — Prismen (aus Äther und Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Oxime $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Hochschmelzendes Oxim. *B.* Aus Isopropyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, neben einem bei 99° schmelzenden Stereoisomeren; man trennt durch Krystallisation aus wäßr. Alkohol (KOHLER, *Am.* **38**, 536). — Nadeln. F: 151°.

b) Niedrigschmelzendes Oxim. *B.* s. o. bei a). — Platten. F: 99° (K., *Am.* **38**, 536).

Isopropyl-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_{18}H_{19}OBr = (C_6H_5)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man gibt Isopropyl-styryl-keton zu Phenylmagnesiumbromid in Äther, kocht die Lösung 10 Minuten, kühlt dann in einer Kältemischung und fügt Brom bis zur bleibenden Färbung hinzu (K., *Am.* **38**, 536). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther, siedendem absol. Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin. — Wird durch KOH in wäßr.-alkoh. Lösung in Isopropyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton übergeführt.

6. ***α-Oxo-2.4.6.3'.5'-pentamethyl-diphenylmethan, eso-Mesitoyl-mesitylen, 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-benzophenon*** $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Mesitylensäurechlorid und Mesitylen in CS_2 mit $AlCl_3$ (WEILER, *B.* **32**, 1910). Aus 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-diphenylmethan durch Einw. von CrO_2Cl_2 und Zersetzung des erhaltenen Niederschlages mit SO_2 und Eis (W., *B.* **33**, 344). — Prismen (aus Petroläther). F: 84—85°; leicht löslich in heißem Alkohol; Lösung in konz. Schwefelsäure citronengelb, nach Zusatz von Salpeter farblos (W., *B.* **32**, 1910). — Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Kali liefern quantitativ das entsprechende Benzhydrol (W., *B.* **33**, 344). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 125—127°) und Phosphor auf 160—180° tritt zu etwa 50% Spaltung in Mesitylen und Mesitylensäure ein; Pentamethyl-diphenylmethan bildet sich nur in geringerer Menge; konz. Salzsäure spaltet bei 150—160° zu etwa 15% das Keton in Mesitylensäure und Mesitylen (W., *B.* **32**, 1911).

8. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{22}O$.

1. ***α-Oxo-γ-äthyl-α.ε-diphenyl-pentan, β-Äthyl-δ-phenyl-valerophenon*** $C_{19}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

γ.δ-Dibrom-β-äthyl-δ-phenyl-valerophenon $C_{19}H_{20}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Styryl-valerophenon und Brom in Chloroform (KOHLER, *B.* **38**, 1207). — Farblose Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 142°. Löslich in Chloroform, mäßig löslich in Alkohol, Äther.

2. ***α-Oxo-α.γ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan, 2.5-Dimethyl-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-propiophenon*** $C_{19}H_{22}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 4.7-Dimethyl-hydrindon-(1) (vgl. KOHLER, *Am.* **42**, 376) aus Acrylsäurechlorid und p-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 52°. Kp_{30}: 255—265°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Oxim $C_{19}H_{23}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-propiophenon durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in 90 vol.-%igem Alkohol (M., *A. ch.* [7] **2**, 207). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82—84°.

3. ***γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε.ε-diphenyl-pentan, tert.-Butyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{19}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butyl-styryl-keton bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 539). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

tert.-Butyl-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_{19}H_{21}OBr = (C_6H_5)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei Einw. von Brom in Chloroform auf tert.-Butyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton oder auf das aus tert.-Butyl-styryl-keton und Phenylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumderivat (K., *Am.* **38**, 540). — Platten (aus Chloroform + Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, löslich in Aceton, Äther, siedendem absol. Alkohol. — Wird durch KOH in tert.-Butyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton übergeführt.

4. ***α-Oxo-2.4.6-triäthyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.4.6-triäthyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Triäthyl-benzophenon*** $C_{19}H_{22}O = (C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus symm. Triäthylbenzol und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Petroläther (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1565). — Öl. Kp_{760}: 340°; Kp_{40}: 210—220°. D_4^{20}: 1,032. — Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht symm. Triäthylbenzol.

5. ***Benzyliden-α-isoxyliton, Benzal-α-isoxyliton*** $C_{19}H_{22}O =$

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \searrow \\ \searrow CH \text{———————} CO \nearrow \end{smallmatrix} C:C(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow CH \text{———} C(CH_3)_2 \searrow \\ \searrow C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \nearrow \end{smallmatrix} C:C(CH_3)_2$ oder

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow CH \text{——} C(CH_3)_2 \searrow \\ \searrow C[:C(CH_3)_2] \cdot CO \nearrow \end{smallmatrix} C:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Isoxyliton (S. 165) und Benzaldehyd durch alkoh. Natriumäthylatlösung (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 230). — Kaum bewegliches Öl. Kp_{14}: 230—240°.

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-cinnamyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-cinnamal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Cinnamal-campher*** $C_{19}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |     |     |
 |  C(CH3)2  |
 |     |     |
H2C—CH———C:CH·CH:CH·C6H5
```

B. Aus Natriumcampher und Zimtaldehyd in Toluol (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 110; vgl. HALLER, *C. r.* **113**, 25). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (KARCH, MÖSCHLIN, *B.* **38**, 113). F: 88—89°; $Kp_{0,5}$: 159°; Kp_{11}: 227—228,5° (R., F.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (R., F.). $[\alpha]_D^{20}$: +269,74° (in Benzol; p = 10,07); $[\alpha]_D^{20}$: +296,11° (in Chloroform; p = 10,10) (R., F.). — Wird von Natriumamalgam in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung zu 3-[γ-Phenyl-propyl]-campher reduziert (R., F.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstehen zwei (stereoisomere ?) Biscinnamylcampher (?) $C_{38}H_{46}O_2$ und eine Verbindung $C_{38}H_{48}O_2$ (?) (R., F.). Durch Anlagerung von HBr bei 100° entsteht ein öliges Produkt, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig eine Carbonsäure $C_{19}H_{24}O_2$ (?) und einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (?) liefert (R., F.).

Verbindung $C_{38}H_{48}O_2$ (?). *B.* Aus 3-Cinnamal-campher bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig neben zwei (stereoisomeren ?) Verbindungen $C_{38}H_{46}O_2$ (S. 464) (R., F., *B.* **38**, 121). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in heißem Alkohol.

Verbindung $C_{38}H_{46}O_2$ (Bis-cinnamylcampher?) vom Schmelzpunkt 188° $C_{38}H_{46}O_2 = \left[C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown C(CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)-\end{matrix}\right]_2$ (?). *B.* Aus 3-Cinnamal-campher durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, neben einer stereoisomeren (?) Verbindung $C_{38}H_{46}O_2$ (s. u.) und einer Verbindung $C_{38}H_{48}O_2$ (?) (S. 463) (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 118). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +40,63° (in Chloroform; p = 10,16). — Mit Brom in Chloroform entsteht die Verbindung $C_{38}H_{44}O_2Br_2$ (s. u.). Mit Eisessig-Bromwasserstoff entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{38}H_{46}O_2$ (Bis-cinnamylcampher ?) vom Schmelzpunkt 152° $C_{38}H_{46}O_2 = \left[C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown C(CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)-\end{matrix}\right]_2$ (?). *B.* s. im vorigen Artikel. — Blätter (aus Alkohol). F: 152°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform; $[\alpha]_D$: +30,22° (in Chloroform; p = 10,13) (R., F.). — Mit Brom in Chloroform entsteht die Verbindung $C_{38}H_{44}O_2Br_2$ (s. u.) Mit Eisessig-Bromwasserstoff entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. u.).

α-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$. *B.* Neben der β-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. u.) bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf jede der beiden Verbindungen $C_{38}H_{46}O_2$ (s. o.) (R., F., *B.* **38**, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol. — Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die Verbindung $C_{38}H_{50}O_2$ vom Schmelzpunkt 162°.

β-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$. *B.* Neben der α-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. o.) bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf jede der beiden Verbindungen $C_{38}H_{46}O_2$ (s. o.) (R., F., *B.* **38**, 120). — Nadeln. F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die bei 205° schmelzende Verbindung $C_{38}H_{50}O_2$.

Verbindung $C_{38}H_{50}O_2$ (Bis-α-{[γ-phenyl-propyl]-campher} ?) vom Schmelzp. 162° $C_{38}H_{50}O_2 = \left[C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)-\end{matrix}\right]_2$ (?). *B.* Durch Reduktion der α-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (R., F., *B.* **38**, 121). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in Alkohol.

Verbindung $C_{38}H_{50}O_2$ (Bis-α-{[γ-phenyl-propyl]-campher} ?) vom Schmelzp. 205° $C_{38}H_{50}O_2 = \left[C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)-\end{matrix}\right]_2$ (?). *B.* Durch Reduktion der β-Verbindung $C_{38}H_{48}O_2Br_2$ (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (R., F., *B.* **38**, 121). — Krystalle aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Verbindung $C_{38}H_{44}O_2Br_2$. *B.* Aus den beiden Verbindungen $C_{38}H_{46}O_2$ (F: 188° und 152°) und Brom in Chloroform (R., F., *B.* **38**, 119). — Gelbliches Krystallpulver. F: 118°. — Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht die bei 188° schmelzende Verbindung $C_{38}H_{46}O_2$.

Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (?). *B.* Entsteht neben einer Carbonsäure $C_{19}H_{24}O_2$ (?), wenn das aus 3-Cinnamal-campher und HBr entstehende ölige Produkt (S. 463) mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wird (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 116, 1171). — Flüssig. Kp_{10}: 180°; ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig, sonst leicht in organischen Mitteln; D_4^{20}: 0,9995; n_D^{20}: 1,54089; $[\alpha]_D^{20}$: +3,86° (in Benzol; p = 9,91) (R., F.; vgl. BRÜHL, *B.* **38**, 761).

Carbonsäure $C_{19}H_{24}O_2$ (?) = $C_{18}H_{23}\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (?) (s. o.), wenn das aus 3-Cinnamal-campher und HBr entstehende ölige Produkt mit Zinkstaub und Eisessig reduziert wird (RUPE, FRISELL, *B.* **38**, 117, 1171; vgl. BRÜHL, *B.* **38**, 760). — Öl. Kp_{12}: 236—238°; D_4^{20}: 1,0007; n_D^{20}: 1,52901 (R., F.).

9. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{24}O$.

1. ***α-Oxo-α-hexyl-dibenzyl, ω-Hexyl-ω-phenyl-acetophenon, ms-Hexyl-desoxybenzoin*** $C_{20}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumdesoxybenzoin und Hexylhalogenid (BISCHOFF, *B.* **22**, 347). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 59°; Kp: 344—346° (korr.).

Oxim $C_{20}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH(C_6H_{13})\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 89° (B., *B.* **22**, 346).

2. ***α-Oxo-4.4'-diisopropyl-dibenzyl, p-Cumyl-cuminyl-keton, 4.4'-Diisopropyl-desoxybenzoin, Desoxycuminoin*** $C_{20}H_{24}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminol mit alkoh. Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* **14**, 325). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

10. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{26}O$.

1. ***ε-Oxo-α.ι-diphenyl-nonan, Bis-[δ-phenyl-butyl]-keton, α.α'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-aceton*** $C_{21}H_{26}O = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot C_6H_5$.

α.β.γ.δ.ζ.η.ϑ.ι-Oktabrom-ε-oxo-α.ι-diphenyl-nonan, Bis-[α.β.γ.δ-tetrabrom-δ-phenyl-butyl]-keton, Dicinnamalaceton-oktabromid $C_{21}H_{18}OBr_8 = C_6H_5\cdot[CHBr]_4\cdot CO\cdot[CHBr]_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3 g Dicinnamalaceton in 50 ccm Chloroform mit 6,7 g Brom (Vorländer, *A.* **341**, 47). — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 200—202° (Zers.). — Wird durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt.

2. ***ε-Oxo-γ.η-diphenyl-nonan, Bis-[β-phenyl-butyl]-keton, α.α'-Bis-[α-phenyl-propyl]-aceton*** $C_{21}H_{26}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Phenyl-butyl]-styryl-keton bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (Kohler, *Am.* **38**, 545). — Nadeln (aus Ligroin + Äther). F: 56°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. ***a-Oxo-x-n-octyl-diphenylmethan, Phenyl-[x-n-octyl-phenyl]-keton, x-n-Octyl-benzophenon*** $C_{21}H_{26}O = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus n-Octylbenzol und Benzoylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Lipinski, *B.* **31**, 939). — Gelbbraunes Öl. Kp_{85}: 104—110°. Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{21}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 106—107° (L.).

4. ***a-Oxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-diphenylmethan (?), 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-benzophenon (?), Cymophenon*** $C_{21}H_{26}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von aus Cymol, Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ dargestellter Cymylglyoxylsäure (Bouveault, *Bl.* [3] **17**, 942). — Flüssig. Kp_{10}: 220°.

11. α'-Oxo-α-octyl-dibenzyl, ω-Octyl-ω-phenyl-acetophenon, ms-Octyldesoxybenzoin $C_{22}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH(C_8H_{17})\cdot CO\cdot C_6H_5$.
B. Aus Natriumdesoxybenzoin mit Octylhalogenid (Bischoff, *B.* **22**, 348). — F: 61°. Kp: 350—355° (korr.).

Oxim $C_{22}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CH(C_8H_{17})\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 101° (B., *B.* **22**, 348).

12. γ-Oxo-α.ε-bis-[4-isopropyl-phenyl]-pentan, Bis-[β-p-cumyl-äthyl]-keton, α.α'-Dicuminyl-aceton $C_{23}H_{30}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

Bis-[α.β-dibrom-β-p-cumyl-äthyl]-keton, Dicuminalaceton-tetrabromid $C_{23}H_{26}OBr_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Dicuminalaceton und Brom in Chloroform (Vorländer, Hayakawa, *B.* **36**, 3545). Aus [α.β-Dibrom-β-p-cumyl-äthyl]-[4-isopropyl-styryl]-keton mit Brom in Chloroform (V., H.). — Weiße Nadeln (aus warmem Äther). Färbt sich bei etwa 170° rot, schmilzt bei 188°. Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure.

13. α'-Oxo-α-cetyl-dibenzyl, α-Oxo-α.β-diphenyl-octadecan, ω-Cetyl-ω-phenyl-acetophenon, ms-Cetyl-desoxybenzoin $C_{30}H_{44}O = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.
B. Aus Natriumdesoxybenzoin mit Cetylhalogenid (Sudborough, *B.* **25**, 2239). — F: 76°. Siedet unter partieller Zersetzung gegen 430°.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O$.

1. ***9-Oxo-fluoren, Ketofluoren, Diphenylenketon, Fluorenon*** $C_{13}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$. Stellungsbezeichnung in den von Fluorenon abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. —

[Formel: Fluorenon-Gerüst mit CO (9) und Stellungen 1–8]

B. Bei 3-stdg. Kochen von 100 g Fluoren mit 300 g $Na_2Cr_2O_7$ und 375 g Eisessig (Graebe, Rateanu, *A.* **279**, 258). Aus 9-Nitro-fluoren, 9-Isonitro-fluoren oder 9-Brom-9-nitro-fluoren

beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **41**, 3339). Beim Einleiten von Luft in die alkoh. Lösung des 9-Isonitro-fluoren-Kaliums (WIS., WA.). Beim Behandeln von $\alpha.\beta$-Bis-diphenylen-äthylen $C_{26}H_{16}$ (Bd. V, S. 752) mit Chromsäuregemisch (GRAE., v. MANTZ, *A.* **290**, 244). Bei der Oxydation von Fluorenalkohol (BARBIER, *A. ch.* [5] **7**, 504). Bei der Oxydation des Diphenylenketens durch den Luftsauerstoff (STAUDINGER, *B.* **39**, 3065). Aus Diphenylenglykolsäure durch Oxydation mit verd. Chromsäuremischung (BAEYER, *B.* **10**, 127; FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 535). Beim Glühen von Fluorenon-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1300) (FITTIG, GEBHARD, *A.* **193**, 154) und Fluorenon-carbonsäure-(4) (GRAE., MENSCHING, *B.* **13**, 1303; vgl. GRAE., AUBIN, *B.* **20**, 845). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (Syst. No. 1345) (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 156). Bei der Destillation von Phenanthrenchinon mit CaO (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **9**, 1402; *A.* **196**, 44). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch alkal. Kaliumpermanganatlösung oder durch mehrtägiges Kochen mit Natronlauge an der Luft (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 211). Beim Leiten von Phenanthrenchinondämpfen über erhitztes Bleioxyd (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 502). Beim Auflösen von Diphenyl-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (GRAE., AU.; WEGER, DÖRING, *B.* **36**, 881). Beim Erhitzen von Diphenyl-carbonsäure-(2) mit CaO (FI., OSTERMAYER, *A.* **166**, 376). Beim Destillieren von Diphensäure mit gebranntem Kalk (FI., O.; KERP, *B.* **29**, 228). Entsteht neben 2-Oxy-benzophenon aus 2-Amino-benzophenon durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser (STAEDEL, *B.* **27**, 3363; **28**, 111; GRAE., ULLMANN, *B.* **27**, 3484). — *Darst.* Durch Oxydation von Fluoren mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig, welcher mit 10% Schwefelsäure versetzt ist (FANTO, *M.* **19**, 584). Man erhitzt in einer leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Tl. Diphensäure mit 1 Tl. CaO, bei sehr langsam gesteigerter Temperatur; zur Trennung vom roten Nebenprodukt krystallisiert man aus verd. Alkohol (1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser) um (FI., SCHMITZ, *A.* **193**, 117).

Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (v. REUSCH, *A.* **193**, 118; FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* **1**, 623; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 429). F: 83,5—84° (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 374), 82—83° (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **41**, 3339). Kp_{760}: 341,5° (korr.) (GRAEBE, RATEANU, *A.* **279**, 259). Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen (FI., O.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (FI., O.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellviolett (WIS., WA.). Brechungsvermögen: ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1293. Absorptionsspektrum: STOBBE. *A.* **370**, 97; STO., SEYDEL, *A.* **370**, 131. Magnetische Rotation: ARM., RO. Basizität gegen starke Säuren: STO., SEY., *A.* **370**, 135. — Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt (FI., SCHMITZ, *A.* **193**, 119). Alkal. Kaliumpermanganatlösung oxydiert sehr langsam zu Phthalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 213). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren (FI., *B.* **6**, 187; FI., SCHMITZ, *A.* **193**, 135). Wird von Natriumamalgam (BARBIER, *A. ch.* [5] **7**, 504) oder von Zink in Eisessig (KERP, *B.* **29**, 230) zu Fluorenalkohol reduziert. Auch die Einw. von Zinkstaub in alkoh. Kalilauge oder Ammoniak führt zu Fluorenalkohol (Bd. VI, S. 691) (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2895). Mit Zinkstaub und Acetylchlorid in Äther entstehen $\alpha.\beta$-Bis-diphenylen-äthylen (Bd. V, S. 752), $\alpha.\beta$-Diacetoxy-$\alpha.\beta$-bis-diphenylen-äthan (Bd. VI, S. 1064) und 10-Oxo-9-diphenylen-phenanthren-dihydrid-(9.10) (S. 551) (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154). Fluorenon geht beim Kochen mit HI (Kp: 127°) und rotem Phosphor glatt in Fluoren über (GRAE., *B.* **36**, 213 Anm.). Geht beim Schmelzen mit Kali in Diphenyl-carbonsäure-(2) über (FI., O.). Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen, neutralen Lösungsmittels und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Diphenyl-carbonsäure-(2)-amid überführen (HALLER, E. BAUER, *C. r.* **147**, 826; *A. ch.* [8] **16**, 149). Gibt mit Brom bei 0° ein höchst zersetzliches Dibromid (J. SCHMIDT, K. BAUER, *B.* **38**, 3766). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Fluorenon mit Wasser und 3 At.-Gew. Brom auf 100° entsteht 2-Brom-fluorenon (SCHM., BAU., *B.* **38**, 3767), mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 812) oder mit Wasser und 5 At.-Gew. Brom bei 150—160° (SCHM., BAU., *B.* **38**, 3767) 2.7-Dibrom-fluorenon. Gibt beim Kochen mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure 2.3.7-Trinitro-fluorenon (SCHM., BAU., *B.* **38**, 3760). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 9.9-Dichlor-fluoren (SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1251). Gibt mit alkoh. Schwefelammonium die Verbindung $C_{26}H_{18}S_2$ (s. u.) (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 186; MA., ZAHN, *A.* **345**, 332). Fluorenon reagiert mit Brenzweinsäureester und Natriumäthylat unter Bildung von Methyl-diphenylen-itaconsäure $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (STOBBE, GOLLÜCKE, *B.* **39**, 1068). Vereinigt sich mit p-Phenylendiamin in Alkohol zu einer chinhydronartigen Verbindung $C_{32}H_{24}O_2N_2$ (s. bei p-Phenylendiamin, Syst. No. 1766) (SCHLENK, *A.* **368**, 286). Läßt sich mittels Phenylmagnesiumbromids nach GRIGNARD in Phenyl-diphenylen-carbinol-$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot C_6H_5$ überführen (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 73; KLIEGL, *B.* **38**, 284 Anm. 4, 288); entsprechend lassen sich Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und α-Naphthyl-diphenylen-carbinol erhalten (ULL., v. WU., *B.* **38**, 4107).

Fluorenonhydrat (?) $C_{13}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(OH)_2$ (?). *B.* Bei 4-stdg. Kochen des 9-Acetoxy-fluorens mit konz. Salzsäure (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3900). — Blättchen (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in der Wärme mit stahlblauer Farbe; die stahlblaue Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Natronlauge farblos. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in Fluorenon über. Gibt keine Acetyl- oder Benzoylderivate, sowie keinen Methyläther.

Verbindung von Fluorenon mit HNO_3 $C_{13}H_8O + HNO_3$. *B.* Aus Fluorenon und konz. Salpetersäure (D: 1,45) bei 0° (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3759). — Rotgelbe Masse. Spaltet sich beim Liegen an der Luft oder mit Wasser in Fluorenon und HNO_3.

Verbindung von Fluorenon mit 9-Oxy-9-p-diphenylyl-fluoren (Bd. VI, S. 733). *B.* Aus den beiden Komponenten in Ligroin (SCHLENK, HERZENSTEIN, *A.* **372**, 27). Aus Fluorenon mit p-Diphenylyl-magnesiumjodid in Äther (SCH., H.). — Hellgelbe Oktaeder (aus Ligroin). F: 123°.

Verbindung $C_{26}H_{18}S_2$. *B.* Aus Fluorenon und alkoh. Schwefelammonium (MANCHOT, KRISCHE, *A.* **337**, 187; M., ZAHN, *A.* **345**, 332). — Nadeln (aus 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. Aceton). F: 165°; leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol (M., K., *A.* **337**, 187). — Gibt beim Erhitzen für sich, mit Kupferpulver oder mit Bleioxyd Diphenylenäthylen $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:CH_2$ und einen Kohlenwasserstoff (?) [rotbraune Nadeln, F: 203°], dessen Verbindung mit Pikrinsäure bei 195° schmilzt; beim Kochen mit Kupferpulver in Alkohol entsteht $\alpha.\beta$-Bis-diphenylen-äthan (Bd. V, S. 748) (M., K., *A.* **337**, 195).

9.9-Diäthoxy-fluoren, Fluorenon-diäthylacetal $C_{17}H_{18}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(O\cdot C_2H_5)_2$ *B.* Aus 9.9-Dichlor-fluoren in Benzol beim Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge (SMEDLEY, *Soc.* **87**, 1252). — Farblose Platten (aus Alkohol + Wasser). — Gibt bei der Einw. von Eisessig oder Mineralsäure Fluorenon.

9-Oximino-fluoren, 9-Isonitroso-fluoren, Fluorenonoxim $C_{13}H_9ON = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:N\cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (SPIEGLER, *M.* **5**, 195). Beim Erwärmen von Fluorenon mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und Bariumcarbonat auf dem Wasserbade (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 4258). Man läßt Amyl- oder Äthylnitrit in Äther in Gegenwart von alkoh.-äther. Kaliumäthylatlösung auf Fluorenon einwirken und zersetzt das entstandene Kaliumsalz mit Wasser (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **41**, 3335). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). F: 192° (SP.), 193—194° (WEGERHOFF, *A.* **252**, 36; SCHM., Sö.), 195° (WI., WA.). — Wird von Zink und Eisessig zu 9-Amino-fluoren $C_{13}H_{11}N$ reduziert (WE.; KERP, *B.* **29**, 231; vgl. SCHM., STÜTZEL, *B.* **41**, 1246; *A.* **370**, 4, Anm. 8). Bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure entsteht neben 9-Amino-fluoren und 9-Oxy-fluoren hauptsächlich eine Verbindung $C_{26}H_{18}O$ [rote Prismen; F: 254—255°][1]) (SCHM., ST., *A.* **370**, 13). Fluorenonoxim lagert sich durch Erhitzen mit Chlorzink in Phenanthridon (Syst. No. 3117) um (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413; K.). Über Versuche, zu einer Umlagerung des Fluorenonoxims in Phenanthridon durch Erhitzen mit PCl_5 zu gelangen, vgl. WE., *A.* **252**, 38. — $C_{13}H_9ON + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung des Oxims (SP.). Orangefarbene Nädelchen (aus Essigester) (WE.). — $NaC_{13}H_8ON$. *B.* Durch Lösen des Oxims in Natronlauge (WE.). Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen; äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $KC_{13}H_8ON$. *B.* Siehe die Bildung des Oxims. Gelblichweiße Nädelchen; an der Luft beständig; zersetzt sich bei 210—220°; zerfällt durch Einw. von Wasser in KOH und Fluorenonoxim (WI., WA.).

Fluorenonoximmethyläther $C_{14}H_{11}ON = C_{13}H_8{:}N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Fluorenonoxim, Natronlauge und Dimethylsulfat (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 4258). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Fluorenonoximacetat $C_{15}H_{11}O_2N = C_{13}H_8{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Fluorenonoxim mit Acetanhydrid (WEGERHOFF, *A.* **252**, 36). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (WE.), 79° (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 4260). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol (SCH., S.) und Äther (WE.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] weist KLIEGL (*B.* **43**, 2494) nach, daß hier ein Gemisch von 10-Oxo-9-diphenylen-phenanthren-dihydrid-(9.10) (S. 551) mit etwas Bis-diphenylen-äthylen (Bd. V, S. 752) vorliegt.

aci-9-Nitro-fluoren, 9-Isonitro-fluoren $C_{13}H_9O_2N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C{:}NO_2H$ s. Bd. V, S. 628.

x-Chlor-fluorenon $C_{13}H_7OCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Jod versetzte Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 809). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°.

x.x-Dichlor-fluorenon vom Schmelzpunkt 158° $C_{13}H_6OCl_2 = \begin{matrix} C_6H_3Cl \\ | \\ C_6H_3Cl \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Bei der Oxydation von x.x-Dichlor-fluoren (Bd. V, S. 627) mit Chromsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* **43**, 170). — Hellgelb. F: 158°. Destilliert unzersetzt.

x.x-Dichlor-fluorenon vom Schmelzpunkt 188—189° $C_{13}H_6OCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit wenig Jod versetzte Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 810). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°.

2-Brom-fluorenon $C_{13}H_7OBr$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 5 g Fluorenon mit 50 ccm Wasser und 6,7 g Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3767). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 3 g 2-Brom-phenanthrenchinon mit 300 ccm 10%iger Kalilauge (SCH., B., *B.* **38**, 3751). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 134°; ziemlich löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Benzol; die braune Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure vertieft sich beim Erwärmen (SCH., B., *B.* **38**, 3752).

Oxim $C_{13}H_8ONBr = C_{13}H_7Br{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin und siedender wäßr.-alkoh. Lösung (SCHM., B., *B.* **38**, 3752). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 194—195°.

Semicarbazon $C_{14}H_{10}ON_3Br = C_{13}H_7Br{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-fluorenon mit salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (SCH., B., *B.* **38**, 3752). — Gelbe Flocken (aus siedendem Alkohol). F: ca. 235°.

x-Brom-fluorenon vom Schmelzpunkt 104° $C_{13}H_7OBr$. *B.* Bei der Oxydation von x-Brom-fluoren (Bd. V, S. 628) mit CrO_3 und Essigsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* **43**, 165). — Dunkelrote Nadeln. F: 104°.

x-Brom-fluorenon vom Schmelzpunkt 122° $C_{13}H_7OBr$. *B.* Durch Erhitzen von x-Brom-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Kalkhydrat (CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3155). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 122°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. Sublimiert unzersetzt. — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Fluoren.

1.3-Dibrom-fluorenon $C_{13}H_6OBr_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzophenon durch mehrtägiges Erhitzen auf 400—410° (MONTAGNE, *R.* **28**, 453). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 225°. Kp: ca. 430° (Zers.). — Natriumamalgam reduziert zu Fluorenalkohol. Mercurisulfat und H_2SO_4 oxydieren zu Phthalsäure.

2.7-Dibrom-fluorenon $C_{13}H_6OBr_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br \\ | \\ C_6H_3Br \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Beim Übergießen von 1 Mol.-Gew. Fluorenon mit etwas über 2 Mol.-Gew. Brom (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 812). Bei 10-stdg. Erhitzen von 3 g Fluorenon, 50 ccm Wasser und 6,7 g Brom im geschlossenen Rohr auf 150—160° (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3767). Bei der Oxydation von 2.7-Dibrom-fluoren in Eisessig mit CrO_3 (HOLM, *B.* **16**, 1081; HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* **43**, 165; WERNER, EGGER, *B.* **37**, 3029). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 2 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit 200 ccm 10%iger Kalilauge, neben wenig 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (SCHM., B., *B.* **38**, 3753). Bei der Destillation von 4.4'-Dibrom-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Kalk (G., SCHR., *M.* **16**, 820). — Hellgelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 202° (W., E.; SCHM., B., *B.* **38**, 3754, 3767). Löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol (HOLM). — Gibt mit Brom und Wasser bei 160—170° 2.3(?).7-Tribrom-fluorenon (SCHM., B., *B.* **38**, 3767). Liefert beim Schmelzen mit Kali 4.4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(2) (HOLM).

Oxim $C_{13}H_7ONBr_2 = C_{13}H_6Br_2{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dibrom-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3754). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 235° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_9ON_3Br_2 = C_{13}H_6Br_2{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.7-Dibromfluorenon und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3754). — Hellgelbe Nädelchen. Zersetzt sich von 240° an, schmilzt nicht bis 350°.

x.x-Dibrom-fluorenon („δ-Dibromfluorenon") $C_{13}H_6OBr_2$. *B.* Entsteht neben gebromten Diphensäuren beim Erhitzen von Diphensäure mit Brom auf 200° (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 822). — Hellgelbe wollige Nadeln. F: 262°. Sublimierbar.

x.x-Dibrom-fluorenon (?) („γ-Dibromfluorenon") $C_{13}H_6OBr_2$. *B.* Beim Destillieren von Dibromdiphensäure (Syst. No. 993) mit Kalk entsteht, neben 2.7-Dibrom-fluorenon (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 820), eine geringe Menge einer bei 133° schmelzenden Verbindung, die möglicherweise auch ein Dibromfluorenon darstellt (CLAUS, ERLER, *B.* **19**, 3156; vgl. dazu G., SCH.). — Dünne hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133° (C., E.). Sublimiert sehr leicht unzersetzt zu langen weingelben Nadeln (C., E.).

2.3(?).7-Tribrom-fluorenon $C_{13}H_5OBr_3 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2 \\ | \\ C_6H_3Br \end{matrix} > CO$. *B.* Aus 2.3(?).7-Tribrom-fluoren (in Bd. V, S. 629 als 2.6(?).7-Tribrom-fluoren aufgeführt) und Chromsäure in essigsaurer Lösung (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3766). Bei 8-stdg. Erhitzen von 3 g 2.7-Dibrom-fluorenon mit 50 ccm Wasser und 9 g Brom im geschlossenen Rohr auf 160—170° (J. SCH., B., *B.* **38**, 3767). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Eisessig, Äther, Äthyl- und Methylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

Oxim $C_{13}H_6ONBr_3 = C_{13}H_5Br_3{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2.3(?).7-Tribrom-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCH., B., *B.* **38**, 3768). — Hellgelbe Nädelchen. F: 243° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_8ON_3Br_3 = C_{13}H_5Br_3{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3(?).7-Tribrom-fluorenon und salzsaurem Semicarbazon in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCH., B., *B.* **38**, 3768). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 350°.

2-Nitro-fluorenon $C_{13}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{13}H_7O$. *B.* Durch Eintragen von Fluorenon in abgekühlte rauchende Salpetersäure (SCHULTZ, *A.* **203**, 103). Durch Erwärmen von diazotiertem 5-Nitro-2-amino-benzophenon in schwefelsaurer Lösung, neben etwas 5-Nitro-2-oxy-benzophenon (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1696). — *Darst.* Durch 1-stdg. Kochen von 30 g 2-Nitro-fluoren mit 102 g Natriumdichromat in 300 ccm Eisessig (DIELS, *B.* **34**, 1764). — Schwefelgelbe Krystalle. F: 222—223° (korr.) (D.), 220° (SCH.), 218,5° (korr.) (U., M.). Sublimiert leicht (SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (SCH.). — Wird von Schwefelammonium zu 2-Amino-fluorenon, von Zinkstaub in Alkohol bei Gegenwart von $CaCl_2$ zu 2-Amino-fluorenalkohol reduziert (D.).

3-Nitro-fluorenon $C_{13}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{13}H_7O$. *B.* Neben 3-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) beim Erwärmen von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge auf 40° (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3691). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{13}H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_7{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCH., S.). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

4-Nitro-fluorenon $C_{13}H_7O_3N = O_2N\cdot C_{13}H_7O$. *B.* Beim Kochen von 3 g 4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit 350 ccm Wasser; man löst das durch Einengen der Lösung erhaltene Reaktionsprodukt in siedendem Eisessig, beim Erkalten scheidet sich zunächst die Verbindung $C_{26}H_{14}O_3N_2$ [goldgelbe Nädelchen; F: 300°; sehr wenig löslich] ab und beim Konzentrieren des Filtrates das 4-Nitro-fluorenon (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3742). — Krystalle (aus Eisessig). F: 173—174°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braun.

Oxim $C_{13}H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_{13}H_7{:}N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des 4-Nitro-fluorenons mit salzsaurem Hydroxylamin (J. SCH., B., *B.* **38**, 3743). — Dunkelgrüne Nädelchen. F: 255—256° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_{13}H_7{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-fluorenon und salzsaurem Semicarbazid in siedendem Alkohol (J. SCH., B., *B.* **38**, 3743). — Braunes Pulver. Schmilzt nicht bis 350°.

7-Brom-2-nitro-fluorenon $C_{13}H_6O_3NBr = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3Br \end{matrix} > CO$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 3 g 7-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon mit 300 ccm 10%iger Kalilauge (J. SCHMIDT. BAUER, *B.* **38**, 3755). Bei 3-stdg. Erwärmen von 5 g 2-Brom-fluorenon mit 150 ccm konz. Salpetersäure (D: 1,45) auf dem Wasserbade (J. SCH.. B., *B.* **38**, 3756). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 230° (nach vorhergehendem Erweichen). Ziemlich schwer löslich in Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, leichter in Chloroform. Die rotgelbe Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure vertieft sich beim Erwärmen.

Oxim $C_{13}H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{13}H_6Br:N \cdot OH$. *B.* Aus 7-Brom-2-nitro-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem wäßr. Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3756). — Gelbe Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 249° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_9O_3N_4Br = O_2N \cdot C_{13}H_6Br:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 7-Brom-2-nitro-fluorenon und salzsaurem Semicarbazid in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCH., B., *B.* **38**, 3756). — Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt nicht bis 350°.

1.8-Dinitro-fluorenon $C_{13}H_6O_5N_2 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Aus 50 g 9-Acetamino-fluoren mit 300 ccm Salpetersäure (D: 1,35) durch 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (J. SCHMIDT, STÜTZEL, *A.* **370**, 22). — Gelbe Prismen (aus viel Alkohol). F: 196—197°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Chloroform. Braunrot löslich in H_2SO_4. — Liefert in siedendem Eisessig mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure 9-Oxy-1-amino-fluoren.

Oxim $C_{13}H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot OH$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin durch Kochen in Alkohol (J. SCH., ST., *A.* **370**, 28). — Gelbe Warzen (aus Alkohol). F: 250°. — Liefert in siedender essigsaurer Lösung mit Zinkstaub 1.9-Diamino-fluoren.

Methyläther des Oxims $C_{14}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 g 1.8-Dinitro-fluorenon-oxim, 100 ccm 30%iger Natronlauge und 6 ccm Dimethylsulfat (J. SCH., ST., *A.* **370**, 29). — Hellgelbe Krystallwarzen (aus Alkohol). F: ca. 150° (Zers.).

Acetat des Oxims $C_{15}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2 g 1.8-Dinitro-fluorenon-oxim mit 30 g Essigsäureanhydrid (J. SCH., ST., *A.* **370**, 29). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

Semicarbazon $C_{14}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-fluorenon mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (J. SCH., ST., *A.* **370**, 27). — Bräunlichgelbes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°.

2.4-Dinitro-fluorenon $C_{13}H_6O_5N_2 = \begin{matrix} (O_2N)_2C_6H_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Durch Diazotieren von 2,5 g 3.5-Dinitro-2-amino-benzophenon in 20 ccm konz. Schwefelsäure und 2,5 ccm Wasser mit einer Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Wasser und Erwärmen der Diazolösung auf 80—85° (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 360). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). F: 197°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Äther, löslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösungen sind gelb.

2.7-Dinitro-fluorenon $C_{13}H_6O_5N_2 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Beim Auflösen von Fluorenon in warmer rauchender Salpetersäure (G. SCHULTZ, *A.* **203**, 104; KERP, *B.* **29**, 232; J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3760). Bei der Oxydation von 2.7-Dinitro-fluoren (G. SCHU.). Beim Behandeln von Fluorenalkohol mit konz. Salpetersäure (G. SCHU.). Bei der Oxydation von 2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Chromsäuregemisch (G. SCHU.). Beim Erwärmen von 2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff, oder beim Kochen der Säure mit Wasser (J. SCHM., B., *B.* **38**, 3746). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290° (G. SCHU.; K.; J. SCHM., B., *B.* **38**, 3746, 3760). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Xylol (G. SCHU.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (G. SCHU.).

Oxim $C_{13}H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCH., B., *B.* **38**, 3747). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 285—286° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-fluorenon und salzsaurem Semicarbazid in siedendem Alkohol (J. SCH., B., *B.* **38**, 3747). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 350°.

4.5-Dinitro-fluorenon $C_{13}H_6O_5N_2 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_3 \\ | \\ O_2N \cdot C_6H_3 \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Acetanhydrid bei Luftzutritt (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3749). — Gelbe Nadeln. Färbt sich von 330° an allmählich dunkel, schmilzt nicht bis 350°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen tief purpurrot.

Oxim $C_{13}H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot OH$. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 267° bis 268° (J. SCH., B., *B.* **38**, 3750).

Semicarbazon $C_{14}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_{13}H_6{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-fluorenon und salzsaurem Semicarbazid in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3750). — Hellgelbe Nadeln. F: 288° (Zers.).

x.x-Dinitro-fluorenon („β-Dinitrofluorenon") $C_{13}H_6O_5N_2 = (O_2N)_2C_{13}H_6O$. *B.* Entsteht neben 2.7-Dinitro-fluorenon beim Eintragen von Fluorenon in abgekühlte rauchende Salpetersäure; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **16**, 824). — Gelbe Nadeln. F: 220°. Löst sich in Alkohol leichter und in Eisessig viel leichter als 2.7-Dinitro-fluorenon.

2.3.7-Trinitro-fluorenon $C_{13}H_5O_7N_3 = \begin{matrix}(O_2N)_2C_6H_2\\ |\\ O_2N\cdot C_6H_3\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5 g Fluorenon oder 2.7-Dinitro-fluorenon mit 100 ccm roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und 50 ccm konz. Schwefelsäure (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3760). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181°. Ziemlich löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aceton. — Die gelbe erwärmte Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Wasser einen in Natronlauge mit gelber Farbe löslichen Niederschlag. Wird durch $KMnO_4$ in Schwefelsäure zu 3.4-Dinitro-benzoesäure oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 9-Oxy-2.3.7-triamino-fluoren.

Oxim $C_{13}H_6O_7N_4 = (O_2N)_3C_{13}H_5{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.7-Trinitro-fluorenon und salzsaurem Hydroxylamin in siedender wäßr.-alkoh. Lösung (J. SCH., B., *B.* **38**, 3761). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 260° (Zers.).

Semicarbazon $C_{14}H_8O_7N_6 = (O_2N)_3C_{13}H_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen einer wäßr.-alkoh. Lösung von 2.3.7-Trinitro-fluorenon und salzsaurem Semicarbazid (J. SCH., B., *B.* **38**, 3762). — Hellgelb. F: 299° (Zers.).

2. ***Isodiphenylenketon (?)*** $C_{13}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CO$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Phenol und CS_2 auf glühende Kupferspäne (CARNELLEY, DUNN, *B.* **21**, 2005). — Weiße federartige Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 83°. Kp: 235—250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Natriumamalgam erzeugt eine Verbindung $C_{45}H_{32}O_2$ (?) [Blättchen (aus Alkohol); F: 79—80°]. Wird durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. Brom erzeugt eine Verbindung $C_{13}H_7OBr$ [silberglänzende Schuppen (aus Alkohol); F: 104°].

3. ***Pseudodiphenylenketon*** $C_{13}H_8O$ = [Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch CH und O] (?) s. Syst. No. 2371.

4. ***Pyrenketon*** $C_{13}H_8O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konst. vgl. GOLDSCHMIEDT, *A.* **351**, 230. — *B.* Bei der Destillation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$ (Syst. No. 1345) mit gelöschtem Kalk (BAMBERGER, PHILIP, *A.* **240**, 178). — Goldgelbe atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 142°; schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; äußerst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löst sich unzersetzt mit tiefpurpurroter Farbe in rauchender Salzsäure (B., PH.). — Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (B., PH.). Wird von $KMnO_4$ zu Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) oxydiert (B., PH.).

[Formel: OC·CH:CH an Naphthalingerüst]

2. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-äthylen, Diphenylketen*** $C_{14}H_{10}O = (C_6H_5)_2C{:}CO$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Diphenylchloressigsäurechlorid in Äther mit Zinkspänen unter Durchleiten von CO_2 (STAUDINGER, *B.* **38**, 1735). Beim Kochen einer Benzollösung von Diphenylessigsäurechlorid mit Chinolin in CO_2-Atmosphäre (STAU., *B.* **40**, 1148). — *Darst.* Durch Erwärmen einer Benzollösung von Phenylbenzoyldiazomethan $C_6H_5\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572) im CO_2-Strom auf 50—60° (SCHROETER, *B.* **42**, 2346).

Gelbrote Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung zu strohgelben Krystallen (STAU., *B.* **38**, 1736; *A.* **356**, 57). Kp: 265—270° (teilweise Zers.) (STAU., *A.* **356**, 75); Kp_{17}: 151° (SCH.); Kp_{12}: 146° (STAU., *B.* **38**, 1736; *A.* **356**, 74). Fluorescenz infolge von Absorption: STARK, STEUBING, *C.* **1908** II, 1800.

Ist in einer CO_2-Atmosphäre haltbar; wird aber an der Luft sofort dickflüssig (STAU., *B.* **38**, 1736). Oxydiert sich beim Durchleiten von Luft durch seine Lösung in Äther oder Petroläther zum Teil zu Benzophenon, zum Teil zu hochschmelzenden Produkten; das gleiche ist der Fall bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (STAU., *A.* **356**, 120). Gibt mit konz. Schwefelsäure unter Luftabschluß die Diphenylglykolsäure (STAU., *A.* **356**, 120).

Diphenylketen addiert leicht anorganische und organische Verbindungen. Versetzt man z. B. die äther. Lösung mit Wasser, so entsteht sofort Diphenylessigsäure (STAU., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 76), bezw. bei ungenügender Menge Wasser Diphenylessigsäureanhydrid, das auch stets beim Schütteln der Lösung von Diphenylketen in Petroläther (oder in Benzol) mit Wasser entsteht (STAU., *A.* **356**, 76). Geht mit PBr_5 oder in äther. Lösung mit Brom in Diphenylbromessigsäurebromid über (STAU., *A.* **356**, 121). Gibt mit PCl_5 Diphenylchloressigsäurechlorid (STAU., *A.* **356**, 122). Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Lösung des Ketens in Petroläther oder in Benzol entsteht Diphenylessigsäurechlorid (STAU., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 79); wird die benzolische Lösung des Ketens einige Minuten mit verd. Salzsäure geschüttelt, so entsteht Diphenylessigsäureanhydrid (STAU., *B.* **38**, 1738). Mit Ammoniak bildet Diphenylketen das Diphenylessigsäureamid (STAU., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 81). Cyclopentadien wird unter Bildung der Verbindung $C_{19}H_{16}O$ (s. u.) angelagert (STAU., *B* **40**, 1146; *A* **356**, 94). Mit Alkohol entsteht Diphenylessigester (STAU., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 86). Diphenylketen gibt mit aromatischen Ketonen, die der Carbonylgruppe Doppelbindungen benachbart haben, gefärbte Kohlenwasserstoffe, so mit Dibenzalaceton das α.ε-Diphenyl-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien (Bd. V, S. 754) (STAU., *B.* **41**, 1493). Gibt mit 1 Mol.-Gew. bezw. mit überschüssigem Chinon die Verbindung $OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2\cdot CO}{O\text{———}}$ (Syst. No. 2486) neben p-Chinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 757); bei einem Überschuß von Keten entsteht nur dieser Kohlenwasserstoff; entsprechende Kohlenwasserstoffe entstehen mit p-Xylochinon und Naphthochinon-(1.4) (STAU., *B.* **41**, 1356). Gibt mit Anthrachinon Anthrachinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 763) (STAU., *B.* **41**, 1362). Über die Einw. auf carbonylhaltige Verbindungen s. auch STAU., *B.* **42**, 4249. Mit organischen Säuren entstehen gemischte Anhydride, z. B. mit Benzoesäure das Benzoesäure-diphenylessigsäure-anhydrid (STAU., *B.* **40**, 1146; *A.* **356**, 76, 79). Diphenylketen reagiert mit Natriummalonsäuredimethylester unter Bildung von Diphenylacetyl-malonsäuredimethylester (Syst. No. 1344), der Verbindung $C_{24}H_{24}O_8$ (s. u.) und Diphenylessigsäure (STAU., *A.* **356**, 89). Bei Anlagerung von Anilin entsteht das Anilid, bei Anlagerung von Phenylhydrazin das Phenylhydrazid der Diphenylessigsäure (STAU., *B.* **38**, 1737; *A.* **356**, 81). Diphenylketen addiert SCHIFFsche Basen (STAU., *A.* **356**, 61), liefert z. B. mit Benzalanilin das β-Lactam der Säure $(C_6H_5)_2\cdot C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3191) (STAU., *B.* **40**, 1147; *A.* **356**, 95). Reagiert mit Diazoaminobenzol unter Bildung von Diphenylacetyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (STAU., *A.* **356**, 83). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid ω.ω-Diphenyl-acetophenon (Triphenylvinylalkohol) (STAU., *B.* **40**, 1148; *A.* **356**, 122). Mit Chinolin entsteht die Verbindung $2C_{14}H_{10}O + C_9H_7N$ (Syst. No. 3077) (STAU., *B.* **40**, 1145; *A.* **356**, 105).

Verbindung $C_{19}H_{16}O$ [1]. *B.* Aus Diphenylketen und Cyclopentadien in Petroläther im CO_2-Strom (STAUDINGER, *B.* **40**, 1446; *A.* **356**, 94). — Krystallwarzen (aus Petroläther oder aus Methylalkohol). F: 89—90°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_8$. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Diphenylketen in Petroläther, neben Diphenylacetyl-malonsäure-dimethylester (STAUDINGER, *A.* **356**, 89). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 114°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und heißem Methylalkohol.

Säure $C_{20}H_{16}O_8$. *B.* Beim Verseifen der Verbindung $C_{24}H_{24}O_8$ (s. o.) (STAUDINGER, *A.* **356**, 91). — Schmilzt bei 213—215° unter CO_2-Abspaltung. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von $2CO_2$ in die Säure $C_{18}H_{16}O_4$ über (s. u.).

Säure $C_{18}H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 167—168°. *B.* Aus der Säure $C_{20}H_{16}O_8$ (s. o.) durch Kochen mit Wasser (STAUDINGER, *A.* **356**, 91). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 167—168°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ [Anhydrid der Säure $C_{18}H_{16}O_4$ (s. o.)]. *B.* Beim Kochen der Säure $C_{18}H_{16}O_4$ vom Schmelzpunkt 167—168° mit Acetylchlorid (STAUDINGER, *A.* **356**, 92). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 146—148°. — Gibt mit NaOH das Natriumsalz einer Säure $C_{18}H_{16}O_4$ (S. 473), die verschieden ist von der aus der Verbindung $C_{24}H_{24}O_8$ gewonnenen Säure $C_{18}H_{16}O_4$ (s. o.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde diese Verbindung von STAUDINGER (*B.* **44**, 524) als 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(2 oder 3)-on-(7) $\begin{array}{l}HC\cdot CH_2\cdot CH-C(C_6H_5)_2\\ \| \qquad\qquad | \qquad\quad |\\ HC\text{———}CH-CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC\cdot CH_2\cdot CH-CO\\ \| \qquad\qquad |\\ HC\text{———}CH-C(C_6H_5)_2\end{array}$ formuliert.

Säure $C_{18}H_{16}O_4$ **vom Schmelzpunkt 155—157°.** *B.* Beim Lösen des Anhydrids $C_{18}H_{14}O_3$ der bei 167—168° schmelzenden Säure $C_{18}H_{16}O_4$ (S. 472) in Natronlauge (St., *A.* **356**, 92). — Krystalle (aus Wasser). F: 155—157°. Sehr wenig löslich in Benzol. Die aus Äther durch Zusatz von Benzol erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, das bei 100° entweicht.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C:C(NO_2)\cdot O\cdot NO$ (?) s. Bd. V, S. 605.

2. ***9-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), Anthron bezw. 9-Oxy-anthracen, Anthranol*** $C_{14}H_{10}O = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_4$. Zur Frage der Desmotropie vgl. Kaufler, Suchannek, *B.* **40**, 518[1]). — *B.* Beim Kochen von Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und Phosphor (Liebermann, Topf, *B.* **9**, 1201, *A.* **212**, 6). Durch Reduktion von Anthrachinon mit Kupfer (Bayer & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218) oder Aluminium (Bay. & Co.; Bezdzik, Friedländer, *M.* **30**, 875) in Gegenwart von Schwefelsäure. Durch Reduktion von 9-Nitro-anthracen mit Zinn und Eisessig in der Hitze (Meisenheimer, Connerade, *A.* **330**, 144, 166). Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Tl. o-Benzyl-benzoesäure mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf 90° (O. Fischer, Schmidt, *B.* **27**, 2789). — *Darst.* Man trägt 25 g Zinngranalien in ein siedendes Gemisch aus 10 g Anthrachinon und 500 g Eisessig ein und fügt von Zeit zu Zeit etwas rauchende Salzsäure hinzu, solange dadurch noch eine vorübergehende Braunfärbung der Flüssigkeit erfolgt; man fällt die erkaltete, klare Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um (Liebermann, Gimbel, *B.* **20**, 1854).

Farblose Nadeln (aus Eisessig). Rhombisch (Gill, *Am.* **18**, 459; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 440). Schmilzt unter Zersetzung bei 150—155° (Padova, *A. ch.* [8] **19**, 372), 151,5° (Be., Fr.), 154° (Lagodzinski, *B.* **38**, 2304), 161° (Mei., Co.), 163—170° (Lie., T.). Leicht löslich in heißem Benzol (Lie., T.). Die alkoh. Lösung fluoresziert bläulich (Lie., T.). Zersetzt sich bei häufigem Umkrystallisieren (Lie., T.). Löst sich kaum in kalten Alkalien; in heißen Alkalien ist es mit gelber Farbe leicht löslich; es wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt (Lie., T.).

Anthranol ist in trocknem Zustand ziemlich lange haltbar (Liebermann, Topf, *A.* **212**, 7). Bei monatelanger Einw. von Luft und Licht auf eine Lösung von Anthranol in Benzol (Orndorff, Bliss, *Am.* **18**, 454) oder Eisessig (Padova, *A. ch.* [8] **19**, 374) entstehen Anthrachinon und die Verbindung $\left[OC{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CH-\right]_2$ (Syst. No. 690). Diese Produkte entstehen ferner beim Kochen von Anthranol mit Xylol (O., B.) sowie bei der spontanen (P., *A. ch.* [8] **19**, 373) oder durch Einleiten von Luft (O., B.) bewirkten Oxydation des Anthranols in alkal. Lösung. Salpetersäure oder Chromsäure oxydieren glatt zu Anthrachinon (Lie., T.). Die Oxydation des Anthranols in CS_2 mit gelbem Quecksilberoxyd liefert Anthrachinon, die Verbindung $OC(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2CO$ (Syst. No. 691) und wenig der Verbindung $OC(C_6H_4)_2CH\cdot CH(C_6H_4)_2CO$ (P., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 404, 406). Bei kurzem Kochen von Anthranol mit $FeCl_3$ und Essigsäure erhält man die Verbindung $OC(C_6H_4)_2CH\cdot CH(C_6H_4)_2CO$ (Dimroth, *B.* **34**, 223). Diese bildet sich in geringer Menge auch bei der Einw. von Schwefel auf Anthranol (P., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 406). Beim Glühen von Anthranol mit Zinkstaub entsteht Anthracen (Lie., T.). Anthranol gibt mit HI in Benzol tiefgefärbte krystallinische jodhaltige Verbindungen (Lie., Mamlock, *B.* **38**, 1786). Beim Kochen von Anthranol mit Eisessig-Jodwasserstoff bilden sich braune Nadeln, aus denen Natriumdisulfit das Anthranol größtenteils regeneriert (Lagodzinski, *B.* **38**, 2304). Chlor, in die Chloroformlösung von Anthranol geleitet, erzeugt ms.ms-Dichlor-anthron (Goldmann, *B.* **21**, 1176). Anthranol reagiert in CS_2 mit 1 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von 10-Brom-anthron-(9), mit 2 Mol.-Gew. Brom unter Bildung von ms.ms-Dibrom-anthron (Go., *B.* **20**, 2436). Mit Jod in CS_2 entstehen tiefgefärbte jodhaltige krystallinische Verbindungen (Lie., Ma., *B.* **38**, 1786). Anthranol läßt sich durch Einw. von PCl_5 in Chloroform und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser in eine Verbindung $C_{28}H_{18}O_4$ (S. 474) überführen (P., *A. ch.* [8] **19**, 422). Reagiert mit wäßr. Ammoniak bei 200° unter Bildung von Mesoanthramin (S. 474—475) (Go., *B.* **23**, 2523). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° entsteht ein Küpenfarbstoff, der Baumwolle braun färbt (Bayer & Co., D. R. P. 194197; *C.* **1908** I, 1012; vgl. *Schultz, Tab.* No. 872).

Bei der Umsetzung von Anthranol mit Methyljodid und Kali entsteht ms-ms-Dimethyl-anthron (Hallgarten, *B.* **21**, 2508). Durch Umsetzung mit Äthyljodid und Kali erhält man

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat K. H. Meyer (*A.* **379**, 37; vgl. auch *A.* **396**, 133, 152) für das sog. Anthranol die Ketoformel bewiesen und das desmotrope wahre Anthranol isoliert.

9-Äthoxy-anthracen, ms.ms-Diäthyl-anthron (GOLDMANN, *B.* **21**, 1178) und etwas 10-Äthoxy-9-äthyl-anthracen (GO., *B.* **21**, 2506). Anthranol reagiert mit Benzophenonchlorid unter Bildung von ms-Diphenylmethylen-anthron $C_{27}H_{18}O$ (PADOVA, *C. r.* **143**, 122; *A. ch.* [8] **19**, 386). Kocht man Anthranol mit Chloroform und alkoh. Kalilauge, so entsteht die Verbindung $OC<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CH\cdot CH:C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CO$ (Syst. No. 691), neben anderen Produkten (PA., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 409). Anthranol bildet beim Erhitzen mit Benzotrichlorid in Gegenwart von Toluol ms-[$\alpha.\alpha$-Dichlor-benzyl]-anthron (S. 533) und geringe Mengen der Verbindung $OC(C_6H_4)_2CH\cdot CH(C_6H_4)_2CO$ (PA., *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 415). Läßt sich mit Glycerin in schwefelsaurer Lösung zu Benzanthron $C_{17}H_{10}O$ (S. 518) kondensieren (BALLY, *B.* **38**, 195; Bad. Anilin- u. Soda-F., D. R. P. 176018; *C.* **1906** II, 1787). Anthranol kondensiert sich unter dem Einfluß von Piperidin in heißer Pyridinlösung mit Benzaldehyd zu ms-Benzal-anthron $C_{21}H_{14}O$ (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 859; PA., *A. ch.* [8] **19**, 378; vgl. B. A. u. S., D. R. P. 172930; *C.* **1906** II, 834); analog verläuft die Reaktion mit Anisaldehyd und m-Nitro-benzaldehyd (H., PA.; PA.). Anthranol wird durch Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung zu der Verbindung $OC(C_6H_4)_2CH\cdot CH(C_6H_4)_2CO$ oxydiert (PA., *C. r.* **149**, 219; *A. ch.* [8] **19**, 405). Beim Erhitzen von Anthranol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht ausschließlich 9-Benzoyloxy-anthracen (PA., *C. r.* **143**, 121; *A. ch.* [8] **19**, 375). Die Kondensation von Anthranol mit Phthalylchlorid in siedendem Xylol liefert die Verbindung $\overline{O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C}:C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CO$ (Syst. No. 2488) (PA., *C. r.* **149**, 219; *A. ch.* [8] **19**, 400). Erhitzt man Anthranol mit überschüssigem Anilin, so erhält man 9-Phenylimino-anthracen-dihydrid-(9.10); analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthylamin (PA., *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 418). Bei der Kondensation von Anthranol mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Pyridin in alkoh. Lösung erhält man Anthrachinon-mono-[4-dimethylamino-phenylimid] (Syst. No. 1769) (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 518). Anthranol setzt sich nicht mit Phenylisocyanat um (K., S.). Gibt mit diazotiertem Anilin in alkal. Lösung Anthrachinon-mono-phenylhydrazon (bezw. ms-Benzolazo-anthranol) (Syst. No. 1975) (KAU., SU.). Bei der Kondensation von Anthranol mit Isatinchlorid entsteht das Anthracen-indol-indolignon $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>C:C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CO$ (KALLE & Co., D. R. P. 193272; *C.* **1908** I, 576; BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 875; F., *B.* **42**, 1061). Mit 2.2-Dibrom-3-oxo-thionaphthen-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 2463) entsteht das Anthracen-thionaphthen-indolignon $C_6H_4<\substack{CO\\S}>C:C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CO$ (F., *B.* **42**, 1061).

Nachweis. Die Lösung von Anthranol in wenig kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure scheidet auf Wasserzusatz einen orangefarbenen Niederschlag ab, dessen alkoh. Lösung auf Zusatz eines Tropfens Alkali prachtvoll violett wird (LIEBERMANN, TOPF, *A.* **212**, 7 Anm.). Eine verd. alkal. Lösung von Anthranol färbt sich auf Zusatz von Diazobenzolsulfonsäure intensiv violett (GOLDMANN, *B.* **21**, 2507).

$C_{14}H_{10}O + I_2$. *B.* Aus Anthranol und Jod in Benzol (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3343). Dunkle Blätter. Wird durch Alkohol, Aceton, Essigsäure zerlegt. — $4\,C_{14}H_{10}O + HI + I_2$. *B.* Aus Anthranol und überschüssiger benzolischer HI-Lösung (LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1791). Grüne, metallglänzende Nadeln. — $4\,C_{14}H_{10}O + 4\,HI + I_2$. *B.* Aus Anthranol und stark überschüssiger benzolischer HI-Lösung (LIEB., MA., *B.* **38**, 1792). Orangerot. Aus Benzol in grünen Nadeln krystallisierend. — $2\,C_{14}H_{10}O + 2\,HI + I_2$. *B.* Beim Einleiten von HI in die benzolische Lösung von Anthrachinon (LIEB., MA., *B.* **38**, 1790). Cantharidenglänzende Blätter. — $C_{14}H_{10}O + HI + I_2$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Anthranol und Jod in CS_2-Lösung, neben anderen Verbindungen (LIE., MA., *B.* **38**, 1791).

Verbindung $C_{28}H_{18}O_4$, möglicherweise Bis-[9-oxy-10-oxo-9.10-dihydro-anthranyl-(9)] $\left[OC<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C(OH)-\right]_2$. *B.* Man trägt in eine siedende Lösung von 30 g Anthranol in 110 ccm Chloroform allmählich 32 g PCl_5 ein und erhitzt die sich abscheidende, chlorhaltige, orangegelbe Masse 30 Minuten auf dem Wasserbade mit Wasser (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 423). — Hellgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 298—300° (Zers.). — Reagiert nicht mit Benzoylchlorid.

O-Derivate des Anthranols $C_6H_4\left\{\substack{C(O\cdot R)\\CH}\right\}C_6H_4$ s. Bd. VI, S. 703—704.

9-Imino-anthracen-dihydrid-(9.10), **Anthron-imid** bezw. **9-Amino-anthracen**, **Anthramin**, **Mesoanthramin** $C_{14}H_{11}N = C_6H_4<\substack{C(:NH)\\CH_2}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\substack{C(NH_2)\\CH}\right\}C_6H_4$.

Zur Konstitution vgl. KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 518. — *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Anthranol mit 20 Tln. 25%igem Ammoniak auf 200° (GOLDMANN, *B.* **23**, 2523). Durch Reduktion von 9-Nitro-anthracen mit $SnCl_2$ in Eisessig-Salzsäure in der Wärme (MEISENHEIMER, *B.* **33**, 3548; M., CONNERADE, *A.* **330**, 165; vgl. auch KAUFL., S., *B.* **40**, 526), oder mit Zinn und Eisessig in der Kälte (M., C., *A.* **330**, 144, 165). Durch Reduktion von 9-Nitroanthracen mit Zinkstaub und Salmiak in verd.-alkoh. Lösung (DIMROTH, *B.* **34**, 220 Anm.). — Goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol), braune Krystalle (aus Benzol), die beim Verreiben rein gelb erscheinen. Erweicht bei 135° und schmilzt bei 145—150° (M., C.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (G.). Fluoresciert in Alkohol gelbstichig grün, in Benzol blaustichig grün (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2614). — Wird durch CrO_3 in Eisessig zu Anthrachinon oxydiert (G.). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam entsteht 9-Amino-anthracen-dihydrid-(9.10) (G.). Mesoanthramin wird durch diazotierende Reagenzien in Anthrachinon und eine Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ (?) (s. u.) übergeführt (KAUFL., S.). Gibt mit p-Nitroso-dimetyhlanilin das Anthrachinon-imid-[4-dimethylamino-phenylimid] (KAUFL., S.). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid Anthrachinon-imid-phenylhydrazon (bezw. Benzolazo-mesoanthramin) (Syst. No. 1975) (KAUFL., S.). — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in absol. Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt (G.).

Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ (?)[1]. *B.* Aus Mesoanthramin und Amylnitrit in alkoh.-schwefelsaurer Lösung unterhalb 0° (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 529). — Fast farblose Krystalle (aus Toluol). Bräunt sich bei 192°, schmilzt bei 201—202°. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Anthrachinon. — $C_{28}H_{20}N_2 + 2HBr + 5H_2O$. Würfelförmige Krystalle. — $C_{28}H_{20}N_2 + 2HNO_3 + 3H_2O$. Farblose Nadeln. Bräunt sich oberhalb 160°.

Anthron-acetylimid bezw. **Monoacetyl-mesoanthramin** $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot CO\cdot CH_3)}{CH_2}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)}{CH}\right\}C_6H_4$. *B.* Aus Mesoanthramin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (GOLDMANN, *B.* **23**, 2524). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 273—274°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol. Die verd. alkoh. Lösung fluoresciert blau.

Diacetyl-mesoanthramin $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C[N(CO\cdot CH_3)_2]}{CH}\right\}C_6H_4$ s. Syst. No. 1736.

1.5-Dichlor-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.5-Dichlor-anthron-(9) bezw. **1.5-Dichlor-9-oxy-anthracen, 1.5-Dichlor-anthranol-(9)** $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_3Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>C_6H_3Cl$ bezw. $C_6H_3Cl\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}\right\}C_6H_3Cl$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon, Aluminium und konz. Schwefelsäure bei 30—40° (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). — Löslich in Eisessig, Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

10.10-Dichlor-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Dichlor-anthron-(9), ms.ms-Dichlor-anthron („Anthrachinondichlorid") $C_{14}H_8OCl_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CCl_2}>C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Phenyl-o-tolyl-keton bei 100—120° (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1479). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranol in Chloroform (GOLDMANN, *B.* **21**, 1176). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **21**, 1177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 441). F: 132—133° (TH., Z.), 132—134° (G.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und CS_2, ziemlich schwer in Äther und Ligroin (G.). — Zersetzt sich sehr leicht in Gegenwart von Wasser (TH., Z.). Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig, weniger leicht mit Wasser, erfolgt Bildung von Anthrachinon (TH., Z.). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150° bis 160° entsteht eine sehr beständige, bei 203—204° schmelzende Verbindung (TH., Z.). Liefert mit Benzol + $AlCl_3$ ms.ms-Diphenyl-anthron (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 877); ähnlich entsteht mit Anisol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff ms.ms-Dimethoxy-anthron (SCHARWIN, NAUMOF, SANDURIN, *B.* **37**, 3618).

10-Brom-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-anthron-(9), ms-Brom-anthron bezw. **10-Brom-9-oxy-anthracen, 10-Brom-anthranol-(9), ms-Brom-anthranol** $C_{14}H_9OBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CHBr}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CBr}\right\}C_6H_4$. *B.* Aus Anthranol, gelöst in

[1]) Diese Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von K. H. MEYER, SCHLÖSSER (*B.* **46**, 29) als Bis-[10-imino-9.10-dihydro-anthranyl-(9)] $C_{28}H_{20}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{CH}>C_6H_4 \quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{CH}>C_6H_4$ erkannt worden; sie ist desmotrop-isomer mit Diaminodianthranyl $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)}{C}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)}{C}\right\}C_6H_4$ (Syst. No. 690).

CS_2, und 1 Mol.-Gew. Brom (GOLDMANN, *B.* **20**, 2437). — Krystalle (aus CS_2 + etwas Ligroin). Schmilzt bei 148—151° (G.), unter Verkohlung (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1797). Unlöslich in wäßr. Kalilauge (G.). — Wird von CrO_3 in Eisessig zu Anthrachinon oxydiert (G.). Beim Erhitzen mit Alkoholen entsteht der Äther des Oxanthranols $OC(C_6H_4)_2CH\cdot O\cdot CH(C_6H_4)_2CO$ (Syst. No. 753) (L., M.). Beim Kochen mit Resorcin in Benzol entsteht 10-Resorcyl-anthron-(9) (Syst. No. 784) (L., M.).

10.10-Dibrom-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Dibrom-anthron-(9), ms.ms-Dibrom-anthron („Anthrachinondibromid") $C_{14}H_8OBr_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CBr_2}>C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Anthranol in CS_2 mit 2 Mol.-Gew. Brom (GOLDMANN, *B.* **20**, 2436). — Krystalle (aus CS_2 + wenig Ligroin). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **21**, 1177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 441). F: 157° (G.). Unlöslich in Alkalien (G.). — Geht durch Kochen mit Eisessig glatt in Anthrachinon über (G.). Gibt mit Phenylhydrazin in Benzol Anthrachinon-monophenylhydrazon (Syst. No. 1975) (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 523).

10-Nitro-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) und desmotrope Formen $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(NO_2)}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:NO_2H)}>H_4C_6$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(NO_2)}\right\}C_6H_4$.

a) Farblose Form, Nitroanthron $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von $2^1/_2$ Mol.-Gew. konz. Salpetersäure auf Anthracen (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 141). Aus Dihydroanthracen und HNO_3 in Eisessig (MEI., C., *A.* **330**, 169). Aus 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) in Chloroform und nitrosen Gasen (MEI., C., *A.* **330**, 143). Aus dem Nitrit des 10-Nitro-9-oxy-anthracen-dihydrids-(9.10) beim Kochen mit Benzol (MEI., C., *A.* **330**, 160). — *Darst.* Durch Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von Isobutylalkohol und konz. Salpetersäure (PERKIN, MACKENZIE, *Soc.* **61**, 868; MEI., C., *A.* **330**, 177). — Farblose Prismen. F: 148° (Zers.) (MEI., C.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: HANTZSCH, KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 1219. — Löst sich in Alkalien zu Salzen des Isonitroanthrons (MEI., C.) und Nitroanthranols (H., K.).

b) Rote Form, aci-Nitroanthron, Isonitroanthron $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:NO_2H)}>C_6H_4$ [1]). *B.* Man löst Nitroanthron in Natronlauge und fällt mit eiskalter verd. Schwefelsäure (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 154, 178). Entsteht neben Nitroanthranol, wenn man NH_3 in eine Lösung von Nitroanthron in absol. Äther leitet und das Ammoniumsalz mit trocknem Chlorwasserstoff unter Kühlung im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch zersetzt (HANTZSCH, KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 1217). — Scharlachrote Krystallnadeln von unscharfem Schmelzpunkt (M., C.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe (M., C.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: H., K., *B.* **42**, 1219. — Verwandelt sich, auch in Lösung, unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht sehr rasch in Nitroanthron (H., K.). Dieselbe Umwandlung erfolgt in Berührung mit Wasser oder Säuren (M., C.). — Ammoniumsalz $NH_4C_{14}H_8O_3N$. Rot (H., K.). — Natriumsalz $NaC_{14}H_8O_3N$. Tiefrote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Äther (M., C.). — Silbersalz. Orangeroter Niederschlag (M., C.).

c) Gelbe Form, Nitroanthranol $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(NO_2)}\right\}C_6H_4$ [1]). *B.* Entsteht neben aci-Nitroanthron, wenn man NH_3 in die Lösung des Nitroanthrons in Äther einleitet und das entstandene Ammoniumsalz mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Äther-Kohlendioxyd zerlegt (HANTZSCH, KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 1217). — Kanariengelbe Nadeln. Nur im Kältegemisch haltbar; isomerisiert sich bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend plötzlich zu aci-Nitroanthron.

10-Nitro-9.9-dimethoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Nitro-anthron-(9)-dimethylacetal $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{CH(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 10-Nitro-9-methoxy-anthracen (Bd. VI, S. 704) mit methylalkoholischer Kalilauge und Fällen der Lösung mit Essigsäure (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 183). Aus 9.10-Dinitro-anthracen und methylalkoholischer Kalilauge (M., C., *A.* **330**, 146). — Farblose Nadeln. F: 135° (Zers.). Sehr leicht löslich in CS_2, schwer in Benzol, Chloroform und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. — Wird beim Kochen mit Lösungsmitteln zersetzt.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird die rote Form von K. H. MEYER, SANDER (*A.* **396**, 137) als Nitroanthranol $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(NO_2)}\right\}C_6H_4$ und ihre Verschiedenheit von der gelben Form als Dimorphie betrachtet.

10-Brom-10-nitro-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-10-nitro-anthron-(9) $C_{14}H_8O_3NBr = C_6H_4<{CO \atop CBr(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Aus einer Lösung von Nitroanthron in Natronlauge mit Brom (MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 181). — Farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in den üblichen Solvenzien. Sehr leicht zersetzlich.

10-Brom-10-nitro-9.9-dimethoxy-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-10-nitro-anthron-(9)-dimethylacetal $C_{16}H_{14}O_4NBr = C_6H_4<{C(O\cdot CH_3)_2 \atop CBr(NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von 10-Nitro-9-methoxy-anthracen (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 241) oder 9.10-Dinitro-anthracen (M., CONNERADE, *A.* **330**, 168) mit methylalkoholischer Kalilauge und Zusatz von unterbromigsaurem Natrium. — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 139—140° (Zers.) (M.).

3. ***9-Oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), Phenanthron*** $C_{14}H_{10}O$, s. Formel I, ist desmotrop mit 9-Oxy-phenanthren, Phenanthrol-(9), $C_{14}H_{10}O$, s. Formel II, Bd. VI, S. 706.



10.10-Dichlor-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), Dichlorphenanthron $C_{14}H_8OCl_2 = {C_6H_4\cdot CCl_2 \atop C_6H_4\cdot CO}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon, gelöst in der dreifachen Menge gut getrocknetem (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4219) Benzol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] **28**, 169; vgl. SCHULTZ, *A.* **196**, 10). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Phenanthrenchinon in CCl_4 in Gegenwart von rotem Phosphor (J. SCHM., LU., *B.* **41**, 4219). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol oder Chloroform). Bräunt sich bei 140—150° und schmilzt gegen 165° (LA.), bei 168—169° (J. SCHM., LU.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther, schwer in kaltem Alkohol (LA.). Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (J. SCHM., LU.). — Wird durch Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade zu 10-Chlor-9-oxy-phenanthren reduziert (J. SCHM., LU.). Bei der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig entstehen 10-Chlor-9-oxy-phenanthren und 9-Oxy-phenanthren (LA.).

10.10-Dichlor-3 oder 6-nitro-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), niedrigschmelzendes Dichlornitrophenanthron $C_{14}H_7O_3NCl_2 = {C_6H_4\cdot CO \atop O_2N\cdot C_6H_3\cdot CCl_2}$ oder ${O_2N\cdot C_6H_3\cdot CO \atop C_6H_4\cdot CCl_2}$. *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 191—193° aus 3-Nitro-phenanthrenchinon und PCl_5 in Benzol (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3692). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 143—145°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das entsprechende Chlor-oxyaminophenanthren (Syst. No. 1861).

10.10-Dichlor-6 oder 3-nitro-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), hochschmelzendes Dichlornitrophenanthron $C_{14}H_7O_3NCl_2 = {O_2N\cdot C_6H_3\cdot CO \atop C_6H_4\cdot CCl_2}$ oder ${C_6H_4\cdot CO \atop O_2N\cdot C_6H_3\cdot CCl_2}$. *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 143—145° aus 3-Nitro-phenanthrenchinon und PCl_5 in Benzol (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3692). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 191—193°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das entsprechende Chlor-oxyaminophenanthren (Syst. No. 1861).

4. ***9-Oxo-3-methyl-fluoren, 3-Methyl-fluorenon*** $C_{14}H_{10}O = {CH_3\cdot C_6H_3 \atop C_6H_4}>CO$. *B.* Durch Erwärmen von diazotiertem 2'-Amino-4-methyl-benzophenon in schwefelsaurer Lösung, neben etwas 2'-Oxy-4-methyl-benzophenon (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1694). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 66,5° (korr.). Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

5. ***9¹-Oxo-9-methyl-fluoren, 9-Formyl-fluoren*** bezw. ***9-Oxymethylen-fluoren*** $C_{14}H_{10}O = {C_6H_4 \atop C_6H_4}>CH\cdot CHO$ bezw. ${C_6H_4 \atop C_6H_4}>C:CH\cdot OH$. *B.* Man gibt Fluoren und Ameisensäureäthylester in absol. Äther zu trocknem Kaliumäthylat, schüttelt nach einigen Stunden die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser durch und säuert die abgetrennte wäßr. Schicht mit Schwefelsäure an; dabei erhält man je nach den Bedingungen die α- oder die β-Form (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **42**, 786).

α-Form[1]. Sehr zähflüssiges, gelbes Öl. Kp_{12}: 193—193,5°; Kp_{14}: 196—197°. Verwandelt sich beim Stehen langsam in ein durchsichtiges gelbes Harz, das durch Destillation im Vakuum wieder in das Öl zurückverwandelt wird. Löst sich in wäßr. Kalilauge und Natronlauge zu einer trüben Lösung.

β-Form. Farblose Blättchen (aus viel Petroläther oder aus CCl_4). Beginnt gegen 70° unter Gelbfärbung zu sintern und ist bei etwa 90° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas weniger in den übrigen Solvenzien, ziemlich schwer in Petroläther. Wandelt sich beim Stehen im Exsiccator oder in Lösung allmählich in die α-Form um.

9-Acetoxymethylen-fluoren $C_{16}H_{12}O_2 = C_{13}H_8{:}CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ s. Bd. VI, S. 707.

9-Benzoyloxymethylen-fluoren $C_{21}H_{14}O_2 = C_{13}H_8{:}CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 900.

Carbanilsäurederivat des 9-Oxymethylen-fluorens $C_{21}H_{15}O_2N = C_{13}H_8{:}CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 1625.

Phenylhydrazon des 9-Formyl-fluorens $C_{20}H_{16}N_2 = C_{13}H_9\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ siehe Syst. No. 1963.

3. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$.

1. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, α-Phenyl-β-benzoyl-äthylen, Benzylidenacetophenon, Benzalacetophenon, Phenyl-styryl-keton, Chalkon*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Stellungsbezeichnung in den von „Chalkon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel (vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1923). —

[Formel: Benzolring (Stellen 1–6) —CH:CH·CO— Benzolring (Stellen 1'–6'); β über dem ersten CH, α über dem zweiten CH]

B. Man sättigt ein Gemisch aus Benzaldehyd und Acetophenon unter starker Kühlung mit HCl, läßt einige Tage stehen und zerlegt das entstandene HCl-haltige Reaktionsprodukt durch Erwärmen auf dem Wasserbade (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2463). Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Acetophenon mit Essigsäureanhydrid auf 160° (CLAI., CLAP.). Beim Eintröpfeln von konz. Schwefelsäure in ein Gemisch von Benzaldehyd, Acetophenon und Eisessig (CLAI., CLAP.). Durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon mit Natriummethylat (CLAISEN, *B.* **20**, 657). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Zimtsäurenitril (KOHLER, *Am.* **35**, 403). Beim Erhitzen von 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid auf 225° (KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 48). — *Darst.* Man läßt ein Gemisch aus 12 g Acetophenon und 10,5 g Benzaldehyd mit 3 ccm 20%iger Natriummethylatlösung einige Tage bei Winterkälte stehen (CLAISEN, *B.* **20**, 657; vgl. dazu WIELAND, *A.* **328**, 221). Man versetzt die Lösung von 21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon in 200 g Alkohol mit 20 g 10%iger Natronlauge und läßt 24 Stdn. stehen (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 1492). Als Krystallisationsmittel eignet sich Alkohol (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 790).

Hellgelbe rhombische (?) (LEHMANN, *B.* **14**, 2464) Prismen (aus Petroläther), die beim Aufbewahren matt werden. F: 57—58° (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2464). Siedet fast unzersetzt bei 345—348° (unkorr.) (CLAI., CLAP.). $Kp_{ca.\,25}$: 208° (WIELAND, *A.* **328**, 221). Leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2, Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Petroläther (CLAI., CLAP.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 1492). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 52.

Benzalacetophenon wird durch konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid in ein Dimeres

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

(?) (Syst. No. 689) verwandelt (WIELAND, *B.* **37**, 1147). Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in der Wärme Benzoesäure und wenig Benzoylameisensäure (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2465). Bei der Einw. nitroser Gase auf Benzalacetophenon in Benzol entstehen die Verbindung $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH(NO_2)\cdot C(OH)(C_6H_5)-]_2O$ (Syst. No. 677a), 4.β-Dinitro-chalkon und Benzalacetophenondinitrür $C_6H_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 752), sowie zuweilen geringe Mengen von p-Nitro-benzoesäure und Benzaldehyd (WIE., *A.* **328**, 163). Benzalacetophenon wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° zu Dibenzylmethan reduziert (CLAI., CLAP.). Die Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung liefert α.γ-Diphenyl-propylalkohol und 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexandiol-(1.2) (?) (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 325). Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Benzylacetophenon (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1325; HA., HÜ.) und α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-hexan (Syst. No. 688) (HA., HÜ.; vgl. BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 388). Benzalacetophenon vereinigt sich in Äther mit Chlor zu Benzalacetophenondichlorid (S. 444) (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 2540). Bei der Behandlung mit Brom in indifferenten Lösungsmitteln erhält man α-Benzalacetophenondibromid (S. 445) (CLAI., CLAP.) und geringere Mengen des

[1]) Die α-Form wird von WISLICENUS, RUSS in einer Arbeit, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist (*B.* **43**, 2719), als unreine β-Form betrachtet.

β-Benzalacetophenondibromids (S. 445) (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 790). Jodzahl des Benzalacetophenons: INGLE, *C.* **1904 II**, 507. Benzalacetophenon zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) auf 200° zum Teil in Benzaldehyd und Acetophenon (CLAI., CLAP.). Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über Benzalacetophenon bei Zimmertemperatur entsteht unter vorübergehender Gelbfärbung farbloses Benzalacetophenonhydrochlorid B $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 444) (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1479; V., TUBANDT, *B.* **37**, 1652). Analog entsteht beim Einleiten von HBr in die Eisessiglösung des Benzalacetophenons Benzalacetophenonhydrobromid B (S. 445) (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 958; V., T.). Alkoh. Natronlauge verwandelt Benzalacetophenon bei 40—50° in β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-pentan $C_{38}H_{32}O_3$ vom Schmelzpunkt 198° (Syst. No. 713); bei Wasserbadtemperatur entsteht das β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-pentan vom Schmelzpunkt 256° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 1495). Benzalacetophenon setzt sich mit alkoh. Ammoniak in der Kälte zu der Verbindung $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2NH$ (Syst. No. 1873) um (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 349). Über die Einw. von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon werden in der Literatur einander widersprechende Angaben gemacht; beschrieben wurden verschiedene Oxime $C_{15}H_{13}ON$ (S. 481) (vgl. RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 965; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 986; HENRICH, *A.* **351**, 179, 182), zwei isomere Oxaminooxime $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (Syst. No. 1938) (CLAUS, *J. pr.* [2] **54**, 410) und 3.5-Diphenyl-isoxazolin (CLAUS). Behandelt man eine alkoh. Lösung von Benzalacetophenon mit NH_3 und H_2S, so entsteht je nach den Versuchsbedingungen eine Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° (S. 480) oder eine Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° (S. 480) (FROMM, LAMBRECHT, *B.* **41**, 3646[1])). Benzalacetophenon gibt beim Behandeln der alkoh. Lösung mit HCl und H_2S die Verbindung $C_{30}H_{24}S_2$ (S. 481) (F., L.).

Benzalacetophenon kondensiert sich in Eisessig mit Äthylmercaptan unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff zu α.α.γ-Tris-äthylthio-α.γ-diphenyl-propan $C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (POSNER, *B.* **34**, 1403). Gibt mit Thiophenol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (P., *B.* **35**, 809) oder von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 463) γ-Phenylthio-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. Kondensiert sich mit Cyclopentanon in Gegenwart von Natronlauge zu 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) $\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 681) (STOBBE, *B.* **35**, 1445); leichter verläuft die Kondensation in Gegenwart von Natriumäthylat (ST., VOLLAND, *B.* **35**, 3973). Benzalacetophenon gibt mit Diphenylketen-Chinolin bei 120—140° im Wasserstoffstrom α.α.β.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien und 1.1.2-Triphenyl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) (STAUDINGER, *B.* **42**, 4259). Benzalacetophenon addiert Cyanwasserstoff bei Gegenwart von KCN unter Bildung von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1358). Durch Addition von Phenylessigsäureäthylester an Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat in heißem Alkohol entsteht α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure-äthylester (BORSCHE, *B.* **42**, 4497). Aus Benzalacetophenon und Natriummalonester in Äther erhält man je nach den Mengenverhältnissen δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 332) oder 2.4.6-Triphenyl-3-benzoyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1277). Einw. von Oxalylchlorid auf Benzalacetophenon: STAUDINGER, *B.* **42**, 3975[2]). Benzalacetophenon kondensiert sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Bernsteinsäureester zu ε-Oxo-γ.ε-diphenyl-pentan-α.β-dicarbonsäure (Syst. No. 1344), einer isomeren Säure $C_{19}H_{18}O_5$ (F: 157—159°) und einer Verbindung $C_{29}H_{26}O_4$ (S. 480) (STOBBE, *A.* **314**, 111). Addiert in Gegenwart von Diäthylamin 1 Mol.-Gew. Acetessigester unter Bildung von β.ζ-Dioxo-δ.ζ-diphenyl-hexan-γ-carbonsäure-äthylester $C_{21}H_{22}O_4$ (Syst. No. 1322) (KNOEVENAGEL, SPEYER, *B.* **35**, 397). Kondensiert sich bei Gegenwart kleiner Mengen Natriumäthylat bei 0° mit Acetessigester zu einer isomeren Verbindung $C_{21}H_{22}O_4$ (S. 480) (KOHLER, *Am.* **37**, 385). Beim Erwärmen von Benzalacetophenon mit Acetessigester und Natriumäthylatlösung entsteht durch weitere Veränderung des primären Additionsproduktes (KN., SP.) 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (KN., H. SCHMIDT, *A.* **281**, 58). Beim Erwärmen von Benzalacetophenon mit β-Imino-butyronitril (Bd. III, S. 660) und Natriumäthylat in Alkohol entsteht 2-Methyl-4.6-diphenyl-3-cyan-pyridin, mit β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ entsteht analog 2.4.6-Triphenyl-3-cyan-pyridin (v. MEYER, *C.* **1908 II**, 594; *J. pr.* [2] **78**, 527, 530). Benzalacetophenon vereinigt sich mit p-Toluolsulfinsäure in Alkohol zu α-Oxo-α.γ-diphenyl-γ-[p-tolylsulfon]-propan (REIMER, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 2, S. 28; KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 182). Verbindet sich mit 5-Nitro-2-amino-toluol, o-, m-, p-Nitranilin

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen FROMM, HUBERT (*A.* **394**, 301) nach, daß den hier erwähnten beiden Verbindungen nicht die Formel $C_{30}H_{24}OS$, sondern $C_{30}H_{26}O_2S$ und die Konstitution $[C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(OH)(C_6H_5)]_2S$ zukommt. Die Verbindungen schmelzen in reinem Zustande bei 109° bezw. 186°.

[2]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von STRAUS (*A.* **393**, 236).

oder α-Naphthylamin zu Verbindungen vom Typus $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2N\cdot R$, mit Anilin, p-Toluidin oder β-Naphthylamin zu Verbindungen vom Typus $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot R$ (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 349). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzalacetophenon entsteht 1.3.5-Triphenyl-pyrazolin (KNORR, LAUBMANN, *B.* **21**, 1210; AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4422). Benzalacetophenon liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther fast ausschließlich ε-Oxo-γ.ε-diphenyl-pentan und nur Spuren von ungesättigten Verbindungen (KOHLER, *Am.* **38**, 514, 548). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid als Hauptprodukt β.β-Diphenyl-propiophenon, daneben eine Verbindung $C_{36}H_{30}O_2$ (s. bei Phenylmagnesiumbromid, Syst. No. 2337) und andere Produkte (Ko., *Am.* **31**, 642; **38**, 514, 549).

Pikrat des Benzalacetophenons $C_{15}H_{12}O+2C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag. F: 93—97°. Wird durch Wasser leicht zersetzt (VORLÄNDER, *A.* **341**, 34).

Verbindung von Benzalacetophenon mit Kaliumdisulfit $C_{15}H_{12}O+KHSO_3+2^1/_2H_2O$ („benzalacetophenonhydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Benzalacetophenon mit $KHSO_3$ in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4049). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Bildet mit Natronlauge das Keton zurück.

Benzalacetophenondinitrür $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 752.

Verbindung $C_{29}H_{26}O_4$. *B.* Bei der Kondensation von Benzalacetophenon und Bernsteinsäurediäthylester durch Natriumäthylat in Alkohol, neben anderen Produkten (STOBBE, *A.* **314**, 126, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224—227°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol, Äther.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_4$ [1]). *B.* Aus Benzalacetophenon und Acetessigester bei 0° in Gegenwart von wenig Natriumäthylat (KOHLER, *Am.* **37**, 385). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther. — Wird durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylat in 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester übergeführt.

Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° [2]), vielleicht von nebenstehender Formel. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von Benzalacetophenon zuerst mit H_2S und dann unter Kühlung mit NH_3 und läßt über Nacht stehen (FROMM, LAMBRECHT, *B.* **41**, 3646). Entsteht auch bei raschem Verdampfen einer mit Jod versetzten Chloroformlösung der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° (F., L.). — Weiß, amorph. F: 181°. — Liefert bei der trocknen Destillation Benzalacetophenon neben anderen Produkten. Gibt mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 216°. Bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig entsteht Benzylacetophenon. Bei langsamem Eindunsten der mit etwas Jod versetzten Chloroformlösung entsteht die Verbindung $C_{30}H_{28}O_3S$. Läßt man auf die Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ Brom in Chloroform einwirken und gibt sofort Alkohol hinzu, so erhält man γ-Brom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan (S. 445); unterbleibt der Alkoholzusatz, so entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{25}OBr_3S$. Beim Kochen der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 1.3.5-Triphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3487).

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5$
S O
$C_6H_5\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 216°. *B.* Aus der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° in Chloroform durch Behandlung mit Permanganat und Schwefelsäure unter Kühlung (F., L., *B.* **41**, 3649). Bei der Einw. von Jod auf die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 198° (F., L.). — Weiße Prismen (aus wenig Chloroform + Alkohol). F: 216°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Benzalacetophenon.

Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° [2]), vielleicht von nebenstehender Formel. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von Benzalacetophenon zuerst mit NH_3 und dann mit H_2S unter Kühlung (F., L., *B.* **41**, 3648). — Amorph. F: 96°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Schwefelsäure die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 198°. Beim raschen Eindunsten der mit etwas Jod versetzten Chloroformlösung entsteht die Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181°, bei langsamem Eindunsten die Verbindung $C_{30}H_{28}O_3S$. Liefert mit Phenylhydrazin, mit Zinkstaub und Eisessig sowie mit Brom die gleichen Verbindungen wie das Isomere vom Schmelzpunkt 181°.

$C_6H_5\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$
S O
$C_6H_5\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

---

[1]) Für diese Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1.I.1910] von DIECKMANN, v. FISCHER (*B.* **44**, 966) die Konstitution eines 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylesters $C_6H_5\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ nachgewiesen worden.

[2]) Vgl. Anm. 1 auf S. 479.

Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 198°. *B.* Aus der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° in Chloroform durch Behandlung mit Permanganat und Schwefelsäure unter Kühlung (F., L., *B.* **41**, 3649). — Nadeln (aus wenig Chloroform + Alkohol). F: 198°. — Gibt bei der Einw. von Jod die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4S$ vom Schmelzpunkt 216°.

Verbindung $C_{30}H_{25}OBr_3S$. *B.* Aus der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° oder aus der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° durch Brom in Chloroform (F., L., *B.* **41**, 3651). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 147°.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3S$. *B.* Bei langsamem Verdunsten einer mit Jod versetzten Chloroformlösung der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 96° oder der Verbindung $C_{30}H_{24}OS$ vom Schmelzpunkt 181° (F., L., *B.* **41**, 3652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Verbindung $C_{30}H_{24}S_2$ vielleicht $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ S\langle\rangle S \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man leitet in eine alkoh. Lösung von Benzalacetophenon zuerst unter Eiskühlung HCl, dann überschüssiges H_2S ein (F., L., *B.* **41**, 3652). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191°. — Gibt mit Phenylhydrazin 1.3.5-Triphenyl-pyrazolin.

Phenylstyrylketoxime, Benzalacetophenonoxime $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot OH$. Da sich in der Literatur über die Hydroxylamin-Derivate des Benzalacetophenons einander widersprechende Angaben finden, werden im folgenden die einzelnen Präparate gesondert aufgeführt, ohne daß über ihre wechselseitigen Beziehungen etwas ausgesagt werden kann.

a) Oxim von Rupe, Schneider $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung von Benzalacetophenon mit 1½ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natronlauge auf dem Wasserbade (R., Sch., *B.* **28**, 965). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich, außer in Wasser.

b) anti-Phenyl-styryl-ketoxim von Goldschmidt $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben dem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 140° beim Erwärmen von Benzalacetophenon in Alkohol mit der entsprechenden Menge salzsauren Hydroxylamins und Natronlauge auf dem Wasserbade (G., *B.* **28**, 986; vgl. dazu Claus, *J. pr.* [2] **54**, 408). — Krystalle (aus Benzol). F: 68°.

c) syn-Phenyl-styryl-ketoxim von Goldschmidt $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH \end{matrix}$ (?). *B.* s. unter b. — Blättchen (aus Benzol). F: 140°. Geht beim Liegen in das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 68° über (G., *B.* **28**, 986).

d) anti-Phenyl-styryl-ketoxim von Henrich $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung (H., *A.* **351**, 179). Aus dem Stereoisomeren (s. u.) und konz. Schwefelsäure (H., *A.* **351**, 183). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Essigester, Chloroform, CS_2, leicht in Äther und Eisessig, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Ligroin. — Wird durch Natrium und Alkohol zu α-Amino-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan reduziert. Läßt sich nicht nach Beckmann umlagern.

e) syn-Phenyl-styryl-ketoxim von Henrich $C_{15}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Hydroxylamin in alkoh.-salzsaurer Lösung (H., *A.* **351**, 182). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° nach vorherigem Sintern. Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Essigester, Chloroform, Aceton und CS_2, leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem verd. Alkohol oder Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure das anti-Phenyl-styryl-ketoxim. Verhält sich bei der Reduktion wie das Stereoisomere. Gibt bei der Umlagerung nach Beckmann Zimtsäureanilid.

Acetat des syn-Phenyl-styryl-ketoxims von Henrich $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NO\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem syn-Oxim mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (H., *A.* **351**, 184). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 135°.

ω-[4-Chlor-benzal]-acetophenon, 4-Chlor-chalkon $C_{15}H_{11}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Chlor-benzaldehyd und Acetophenon mit 10%iger Natronlauge in Alkohol (v. Walther, Rätze, *J. pr.* [2] **65**, 280). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert kein Phenylhydrazon.

Oxim $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 281).

4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon, 4.4'-Dichlor-chalkon $C_{15}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-acetophenon und p-Chlor-benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung, die 0,5% Ätznatron enthält (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1812). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 156—157°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt mit PCl_5 in siedendem Benzol [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan.

γ-Chlor-γ-oxy-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen, [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl-chlorcarbinol $C_{15}H_{11}OCl_3 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CCl(OH) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (Bd. V, S. 643) durch feuchtes Ag_2O in Äther + Benzol (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1818). Aus [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-chlorbrommethan (Bd. V, S. 644) durch Behandlung mit Wasser oder feuchtem Ag_2O (STRAUS, *A.* **370**, 346). — Nadeln (aus CS_2 + Petroläther). F: 67—68°; die Lösung in flüssigem SO_2 ist farblos (ST., A.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen 4.4'-Dichlor-chalkon und [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (?) (ST., A.). Geht bei längerem Erwärmen mit Eisessig oder methylalkoholischer Salzsäure in 4.4'-Dichlor-chalkon über (ST., A.). Reagiert mit methylalkoh. Salzsäure in der Kälte unter Bildung des Methyläthers (ST., A.). Gibt mit HCl oder Acetylchlorid in Benzol [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (ST., A.), mit HBr [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-chlorbrommethan (ST.).

Methyläther $C_{16}H_{13}OCl_3 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CCl(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Auflösen von [4-Chlor phenyl]-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1815) oder von [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-chlorbrommethan (ST., *A.* **370**, 345) in Methylalkohol. Man läßt [4-Chlor-phenyl]-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinol mit Methylalkohol und etwas methylalkoholischer Salzsäure 10 Tage stehen (ST., A.). — Hellgelbes Öl. — Beim Erwärmen der Lösung in Eisessig mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird 4.4'-Dichlor-chalkon gebildet (ST., A.).

ω-Brom-ω-benzal-acetophenon, α-Brom-chalkon $C_{15}H_{11}OBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 36. — *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von Benzalacetophenondibromid (F: 157°) (S. 445) mit der äquimolekularen Menge Kaliumacetat (J. WISLICENUS, SCHMIDT, *A.* **308**, 226). — Gelbe Prismen (aus Petrolpentan). F: 43—44°; Kp_{12}: 232—234° (WI., SCH.). — Gibt mit festem Kali Kaliumbenzoat und Phenylacetylen (WATSON, *Soc.* **85**, 1322). Geht bei ½-stdg. Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. NaOH in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade in [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 77° über (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 458); gelegentlich wurde hierbei labiles [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon vom Schmelzpunkt 61° erhalten (SLUITER, *R.* **24**, 368). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Amino-benzalacetophenon $C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 677a) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 156° (WA.). Bei der Einw. von Piperidin in alkoh. Lösung entstehen Piperidinobenzalacetophenon $C_6H_5 \cdot C(NC_5H_{10}):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH:C(NC_5H_{10}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3038) und Dipiperidinobenzylacetophenon $C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3038) (WA.). Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht α-Brom-β.β-diphenyl-propiophenon (K., J., *Am.* **33**, 41).

ω-[2-Nitro-benzal]-acetophenon, 2-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und o-Nitro-benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (SORGE, *B.* **35**, 1067). — Hellbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 124°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grünrot.

Semicarbazon $C_{16}H_{14}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 177,5° (S., *B.* **35**, 1067).

ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd durch Alkali in alkoh. (SORGE, *B.* **35**, 1068) oder methylalkoholischer (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906 II**, 1761) Lösung. Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzoylaceton und m-Nitro-benzaldehyd mit HCl (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 145° (R.), 145° bis 146° (S.). Leicht löslich in Benzol (R.), löslich in Alkohol, Chlorofrom und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin (S.). — Gibt mit Zinnchlorür, rauchender Salzsäure und Eisessig ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon (R., P.-K.).

ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und p-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (SORGE, *B.* **35**, 1068) oder Methylalkohol (WIELAND, *B.* **37**, 1149) durch Alkali. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 162,5° (W.), 164° (S.). Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther

und Ligroin (S.). — Gibt beim Kochen mit einer wäßr.-alkal. As_2O_3-Lösung p-Azoxybenzalacetophenon $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4]_2N_2O$ (VORLÄNDER, *B.* **39**, 810).

Semicarbazon $C_{16}H_{14}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Schüppchen (aus Alkohol). F: 178—179° (SORGE, *B.* **35**, 1069).

2-Nitro-ω-benzal-acetophenon, 2′-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-acetophenon und Benzaldehyd, gelöst in Alkohol, und verd. Natronlauge (ENGLER, DORANT, *B.* **28**, 2498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. — Liefert beim Stehen am Sonnenlicht Indigo, Benzoesäure und Benzaldehyd.

ω-Nitro-ω-benzal-acetophenon, α-Nitro-chalkon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH:C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben ω-Nitro-acetophenon beim Schütteln einer äther. Lösung von Benzalacetophenondinitrür $C_6H_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 752) mit 2%iger eiskalter Natronlauge (WIELAND, *A.* **328**, 236). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig), Tafeln (aus Äther oder Benzol und Gasolin). F: 90°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (W., *A.* **328**, 237). — Wird in methylalkoholischer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure in α-Oxo-β-oximino-α.γ-diphenyl-propan übergeführt (W., *B.* **36**, 3015, 3018). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und der berechneten Menge Salzsäure, mit Methylalkohol und Zinkstaub oder mit Zinkstaub, Methylalkohol und Eisessig entsteht vorwiegend ein amorphes, sich gegen 92° zersetzendes Polymerisationsprodukt der Base $C_6H_5\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$, welches beim Kochen mit Säuren oder Alkalien NH_3 abspaltet, daneben 3.6-Dinitro-1.2.4.5-tetraphenyl-cyclohexandiol-(1.2) (?) (Bd. VI, S. 1063) (W., *B.* **36**, 3016, 3019). Aluminiumamalgam reduziert das Nitrobenzalacetophenon zu ω-Benzyl-acetophenon und α.γ-Diphenyl-propylalkohol (W., *A.* **328**, 191). Beim Kochen mit Alkali entstehen ω-Nitro-acetophenon und Benzaldehyd bezw. Benzoesäure (W., *A.* **328**, 238). Liefert in äther. Lösung mit äther. Ammoniak das Ammoniumsalz des ω-Nitro-acetophenons (W., *A.* **328**, 238). Geht beim Kochen mit Alkohol in β-Nitro-γ-äthoxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan $C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ über (W., *A.* **328**, 240).

β-Chlor-4 oder 4′-nitro-chalkon $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-dibenzoylmethan und PCl_5 im Wasserbade auf ca. 70° und Eingießen in Wasser (WIELAND, *B.* **37**, 1152). — Gelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 131°.

3-Nitro-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3.3′-Dinitro-chalkon $C_{15}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Natronlauge zu einer alkoh. Lösung von 10 g m-Nitro-acetophenon und 9 g m-Nitro-benzaldehyd (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3527). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210°. Löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin.

ω-[4.α-Dinitro-benzal]-acetophenon, 4.β-Dinitro-chalkon $C_{15}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NO_2):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. nitroser Gase auf Benzalacetophenon in Benzol (WIELAND, *A.* **328**, 233). — Hellgelbe Blättchen (aus heißem Eisessig). F: 164°; Zersetzungspunkt: 170°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit CrO_3 in Eisessig Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure. Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 5-Phenyl-3-[4-amino-phenyl]-isoxazol reduziert. Wird von heißer 5%iger Natronlauge in p-Nitrophenylacetylen, Benzoesäure und salpetrige Säure gespalten.

3.5-Dinitro-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3.3′.5′-Trinitro-chalkon $C_{15}H_9O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-acetophenon und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 470). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 226°. Löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther.

Dimolekulares Benzalthioacetophenon $C_{30}H_{24}S_2 =$ $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ S\langle\rangle S \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) s. S. 481.

2. ***3-Oxo-1-phenyl-hydrinden, 1-Phenyl-indanon-(3), 3-Phenyl-hydrindon-(1)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(C_6H_5)}\rangle CH_2$. *B.* Neben viel β.β-Diphenyl-propionsäure und β.β′-Phenylen-bis-[β-phenyl-propionsäure] $C_6H_4[CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$ beim Erwärmen von Zimtsäure mit Benzol und konz. Schwefelsäure auf 50° (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 2124). Aus β.β-Diphenyl-propionylchlorid in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung (KOHLER, *Am.* **31**, 649). — F: 78° (L., H.; K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (L., H.). Unlöslich in warmen Alkalien (L., H.).

Oxim $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C_9H_7{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **25**, 2124).

3. ***1-Oxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Phenyl-indanon-(1), 2-Phenyl-hydrindon-(1)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 10 g getrocknete α-Phenyl-hydrozimtsäure in 80 g konz. Schwefelsäure, die auf 140° erwärmt worden ist, und gießt die Lösung auf 240 g Eis (v. MILLER, ROHDE, *B.* **25**, 2096). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). F: 77—77,5°. Die einmal geschmolzene Substanz schmilzt häufig bei 65—66°. Siedet unter Zersetzung bei 344°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, wenig löslich in Ligroin. — Reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Benzoesäure und Phthalsäure. Beim Schütteln der äther. Lösung mit Natronlauge entstehen o-Phenacyl-benzoesäure und 2-Oxy-2-phenyl-hydrindon-(1) (?) (Syst. No. 753).

4. ***9-Oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-methyl-anthracen, 2-Methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{{}^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von 4'-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **314**, 241). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, weniger in Äther, CCl_4. — Chromsäure oxydiert zu 2-Methyl-anthrachinon (L.). Alkoh. Natronlauge erzeugt 2-Methyl-anthrachinon, Bis-[10-oxo-9.10-dihydro-3-methyl-anthranyl-(9)] (Syst. No. 690) und andere Produkte (L.). Bei der Kondensation mit Glycerin und Schwefelsäure entsteht 6-Methyl-benzanthron nebenstehender Formel (S. 520) (Ges. f. chem. Ind., Französ. Patent 407593).

5. ***10-Oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 3-Methyl-anthron-(9)*** bezw. ***10-Oxy-2-methyl-anthracen, 3-Methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{{}^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon durch Reduktion mit Zinn, Eisessig und etwas HCl (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1792; PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 395) oder mit Aluminium und Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Man zerlegt die aus 2-Methyl-anthrachinon und HI in Benzol entstehende Verbindung $C_{15}H_{12}O + HI + I_2$ durch Alkohol (L., M., *B.* **38**, 1792). — Gelbliche Nadeln. F: 80—84° (L., M.), 86—88° (P.). Löst sich in Eisessig schwach gelb, in Pyridin orangegelb, in konz. Schwefelsäure braungelb (B. & Co.). Ist in wäßr. Alkalien selbst in der Hitze nur unvollständig löslich (P.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Glycerin auf 140—150° entsteht 2-Methyl-benz-anthron (s. nebenstehende Formel) (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., D. R. P. 200335; *C.* **1908** II, 655). 3-Methyl-anthron bildet beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid (in Xylol) 3-Methyl-10-diphenylmethylenanthron-(9) (P.). — $2C_{15}H_{12}O + 2HI + I_3$. B. *B*eim Fällen der Lösung von 3-Methyl-anthron in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Jod in Benzol und überschüssiger benzolischerHI-Lösung (L., M., *B.* **38**, 1793). — $C_{15}H_{12}O + I_2$. *B.* Aus 3-Methyl-anthron und Jod in Benzollösung (L., M., *B.* **38**, 1793). — $C_{15}H_{12}O + HI + I_2$. *B.* Beim Einleiten von HI in die benzolische Lösung von 2-Methyl-anthrachinon (L., M., *B.* **38**, 1792). Dunkle Nadeln.

4-Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen, Phenyl-cinnamyl-keton, β-Benzal-propiophenon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von α-Nitro-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien mit $SnCl_2$ und wäßr.-alkoh. Salzsäure (WIELAND, STENZL, *B.* **40**, 4830). — Farblose Nädelchen oder Spieße (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und in heißen Alkoholen, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Gasolin; unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure. Verbraucht in Benzol 2 Mol.-Gew. Brom unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzp. 82°. Bei der Behandlung mit Amylnitrit und Natrium in Äther entsteht das gelbe Salz $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C({:}N\cdot ONa)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Die Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin liefert Dibenzalpropiophenon. Beim Zusatz von wenig Natronlauge zu der alkoh. Lösung des Ketons entsteht die grünstichig-gelbe Lösung des Natriumsalzes der Enol-Form, aus der Eisenchlorid ein tiefdunkelrotes Ferrisalz, Kupferacetat ein

braunrotes Kupfersalz abscheidet. Bei starkem Verdünnen der alkoh. Lösung des Natriumsalzes erfolgt Hydrolyse. Beim Eintragen von Natrium in die äther. Lösung des Ketons entstehen gelbbraune Flocken des Natriumsalzes der Enolform. Die alkoh. Lösung des Ammoniumsalzes ist in der Kälte tiefgelb, in der Wärme farblos. Bei der Einw. von Alkali und Methyljodid auf eine methylalkoh. Lösung des Ketons erhält man ein O-Methyl-Derivat als gelbes Öl. Beim Behandeln des Ketons mit Benzoylchlorid und Alkali in Aceton oder Pyridin entsteht α-Benzoyloxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien. Diazobenzol erzeugt in der alkoh.-alkal. Lösung des Ketons einen roten Niederschlag.

Oxim, Phenyl-cinnamyl-ketoxim $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Prismen (aus wenig heißem Benzol). Schmilzt bei 104° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 106° klar wird (WIELAND, STENZL, *B.* **40**, 4832). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol; kaum löslich in Gasolin und Wasser. — Wird aus der farblosen Lösung in Natronlauge durch Säuren wieder ausgefällt. Durch kurzes Kochen mit 20%iger Schwefelsäure erfolgt Spaltung in die Komponenten.

2. ***γ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen, Benzyl-styryl-keton*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 667. — *B.* Aus Phenylaceton und Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkali (G., KNÖPFER, *M.* **18**, 438). — F: 71° (G., KN., *M.* **18**, 439). Unzersetzt destillierbar (G., KN., *M.* **19**, 413). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G., KN., *M.* **18**, 439). Löst sich in konz. Schwefelsäure intensiv citronengelb (G., KN., *M.* **19**, 413). — Gibt mit Brom in Chloroform γ.δ-Dibrom-β-oxo-α.δ-diphenyl-butan (G., KN., *M.* **19**, 413). Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht Benzaldehyd (G., KN., *M.* **19**, 413).

Verbindung $C_{16}H_{15}ON$ (Isoxazolderivat?). *B.* Durch Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (G., KN., *M.* **18**, 439). — F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Alkalien und Säuren. — Wird durch Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert.

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-β-butylen, ω-[α-Methyl-benzal]-acetophenon, β-Methyl-chalkon, Dypnon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Sättigen von Acetophenon mit Chlorwasserstoff (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 467; HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 431). Aus Acetophenon und Natriumäthylat (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). Bei der Einw. von 1/4 Mol.-Gew. Aluminiumbromid auf je 1 Mol.-Gew. Acetophenon und Äthylbromid (KONOWALOW, FINOGEJEW, Ж. **34**, 945; *C.* **1903** I, 521). Man läßt 150 g Acetophenon 2 Tage mit 19 g Zinkdiäthyl stehen (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 466). Durch Destillation von Dypnopinakon (S. 486) unter 20 mm Druck (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 78; *C.* **1900** II, 256). — *Darst.* Man sättigt eine Lösung von 100 g Acetophenon in 100 g Eisessig unter Wasserkühlung mit HCl, erwärmt nach 24-stdg. Stehen 2 Stdn. unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade und fraktioniert unter 28 mm Druck (KOHLER, *Am.* **31**, 658). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 340—345°; Kp_{15}: 200—210° (KON., FI.); Kp_{22}: 225° (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 468); Kp_{25}: 240° (HE., WI.). D_0^{20}: 1,108 (KON., FI.). — Dypnon destilliert beim Erhitzen an der Luft teilweise unzersetzt, teilweise zerfällt es unter Bildung von Acetophenon, 1.3.5-Triphenyl-benzol, Benzoesäure, 2.4-Diphenyl-furan (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 472; **26**, 539), Äthylbenzol und anderen Produkten (AMEYE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **37**, 227, 240; *C.* **1899** II, 96; vgl. DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 82). Beim Erhitzen von Dypnon mit Nitrobenzol auf 280° entsteht 2.4-Diphenyl-furan (ENGLER, DENGLER, *B.* **26**, 1447). Dypnon entfärbt $KMnO_4$ (KONOWALOW, FINOGEJEW, Ж. **34**, 945; *C.* **1903** I, 521). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam + Essigsäure entsteht α-Oxo-α.γ-diphenyl-butan (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 232). Einw. von Brom: DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 471; K., F. Beim Erhitzen von Dypnon mit konz. Salzsäure auf 180° entsteht Benzoesäure (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 442). Verd. alkoh. Kali hydrolysiert zu Acetophenon (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 295; *C.* **1900** II, 256). Läßt man Dypnon mit höchst konz. alkoh. Kali kurz in der Kälte stehen, so entsteht zunächst Dypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$ (S. 486), bei längerem Stehen erfolgt fast quantitativer Übergang in α-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ (S. 487) und α-Homodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ (S. 489) (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 293; **1903**, 136; *C.* **1900** II, 256; **1903** I, 880). Beim Erhitzen von Dypnon mit konz. alkoh. Kali auf 180° entstehen durch Spaltung des α-Isodypnopinakolins Benzoesäure und α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (Bd. V, S. 734) (GE., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 298; *C.* **1900** II, 256; DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1903**, 739; *C.* **1903** II, 1373). Dypnon liefert mit alkoh. Hydroxylamin α-Oxo-γ-hydroxylamino-α.γ-diphenyl-butan und eine bei 193° schmelzende Verbindung (Diphenylpyrazin?) (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 229, 231). Beim Erhitzen von Dypnon mit Cyankalium auf 160° entsteht α-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$ (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 81). Dypnon gibt mit Diazobenzolimid und Natriumäthylat 1.5-Diphenyl-4-[α-phenyl-

vinyl]-1.2.3-triazol (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3926). Läßt sich durch Einw. von Zinkdiäthyl in Äther in Dypnopinakon. α- und γ-Dypnopinakolin und α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (Bd. V, S. 734) überführen (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 472, 480; **27**, 38; *Bull. Acad. roy. Belgique* **1903**, 738). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Dypnon erhält man β-Methyl-β-phenyl-valerophenon (S. 462) und andere Produkte (KOHLER, *Am.* **38**, 515, 557). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid liefert β.β-Diphenyl-butyrophenon (S. 527) und andere Produkte (K., *Am.* **31**, 658; **38**, 515, 558).

Umwandlungsprodukte des Dypnons, deren Konstitution nicht feststeht.

Dypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei 2—3-tägigem Kochen von 30 g Acetophenon mit 20 g Zinkdiäthyl und 200 g absol. Äther (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 472). Entsteht auch bei zweitägigem Kochen von Dypnon mit Zinkdiäthyl und Äther (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 472). Aus Dypnon durch kurzes Erhitzen mit konz. alkoh. Kali (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 307; *C.* **1900 II**, 256). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (CESÀRO, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 351). F: 160,5—161° (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 473), 162° (G., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 308). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Benzol (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 473). — Beim Schmelzen von Dypnopinakon entstehen α- und γ-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 476; **27**, 37). Dypnopinakon liefert durch Destillation unter 20 mm fast reines Dypnon (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 78). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure α-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 475; G., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 309). Bei längerem Kochen von Dypnopinakon mit 1%iger alkoh. Kalilauge entsteht α-Isodypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 855); konz. alkoh. Kalilauge erzeugt daneben durch Spaltung des α-Isodypnopinakolins α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (Bd. V, S. 734) (D. *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 855, 859). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ($^1/_{10000}$ Alkali) findet teilweise Umlagerung in α- und γ-Homodypnopinakon statt (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 448; *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 64). Acetylchlorid sowie PCl_3 erzeugen α-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 476). PCl_5 erzeugt α-Dypnopinakolin und Dehydrodypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 476). Zinkdiäthyl erzeugt α- und γ-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 476; **27**, 38).

α-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Entsteht neben γ-Dypnopinakolin beim Schmelzen von Dypnopinakon (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 480; **27**, 37). Entsteht ferner beim Kochen von Dypnopinakon mit Essigsäure (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 475; GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 309). Durch Einw. von PCl_3, PCl_5, Acetylchlorid oder Zinkdiäthyl auf Dypnopinakon (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 476). — Schwefelgelbe Krystalle. F: 133,5—134° (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 481). Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig, leicht in heißem Eisessig (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 481). — Beim Einleiten von HCl in geschmolzenes α-Dypnopinakolin entsteht β-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 483). Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erhitzen mit verd. alkoh. Salzsäure oder mit PCl_3 auf 100° oder bei langem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 482). Bei der Destillation von α-Dypnopinakolin im Vakuum entstehen Acetophenon und 1.3.5-Triphenyl-benzol (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 483). Beim Erhitzen von α-Dypnopinakolin mit kalt gesättigter alkoh. Salzsäure entsteht Dypnopinakolen $C_{32}H_{24}$ (Bd. V, S. 758) (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 499). Mit 10%iger alkoh. Kalilauge erfolgt Übergang in β-Dypnopinakolin; bei andauerndem Erhitzen mit höchst konz. alkoh. Kali auf 180° erfolgt Spaltung in Benzoesäure und α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (Bd. V, S. 734); bei 200—210° entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ (Bd. V, S. 731) (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 496). Zinkdiäthyl erzeugt α-Dypnopinalkohol $C_{32}H_{28}O$, α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (vgl. D., GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1903**, 738) und schließlich (bei 150°) 1.3.5-Triphenyl-benzol (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 486).

α-Dypnopinalkohol, α-Dypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O = \begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei 4-tägigem Erhitzen von 4,6 g α-Dypnopinakolin mit 11 g $Zn(C_2H_5)_2$ (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 486) auf 100°. — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (FRANCK, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 44). F: 151° (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 44). — Zerfällt bei Einw. von Acetylchlorid in Benzaldehyd und α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 487; D., GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1903**, 735).

β-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von α-Dypnopinakolin mit überschüssigem PCl_3 auf 100° (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 482, 491) oder beim Kochen von α-Dypnopinakolin mit 10%iger alkoh. Kalilauge (D.). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Triklin (CESÀRO, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 492; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 352). F: 140,5—141°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Acetophenon und 1.3.5-Triphenyl-benzol. Wird von wenig Salpetersäure in Eisessig zu Dehydrodypnopinakolin oxydiert.

Dehydrodypnopinakolin $C_{32}H_{24}O$. *B.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von β-Dypnopinakolin mit einigen Tropfen Salpetersäure (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 497). — Seideglänzende Büschel (aus Alkohol). F: 186.5—187°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. — Wird von Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Dypnopinakolen $C_{32}H_{24}$ (Bd. V, S. 758) reduziert.

γ-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Man erhitzt Dypnopinakon zum Schmelzen und krystallisiert das entstandene Gemisch von α- und γ-Dypnopinakolin. fraktioniert aus Essigsäure (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 37). Entsteht auch bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Dypnopinakon, neben α-Dypnopinakolin (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 37). Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Acetophenon in Äther (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 473). — Farblose, seideglänzende Nadeln. F: 178°. Wenig löslich in kalten organischen Lösungsmitteln, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 37). — Geht durch PCl_3, schwaches alkoh. Kali, und durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in β-Dypnopinakolin über (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 37). Liefert beim Erhitzen Acetophenon und 1.3.5-Triphenyl-benzol (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 42). Beim Erhitzen mit Zinkdiäthyl entstehen γ-Dypnopinalkohol und 1.3.5-Triphenyl-benzol (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 42, 47).

γ-Dypnopinalkohol, γ-Dypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von γ-Dypnopinakolin mit Zinkdiäthyl auf 110° (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 42). — Trikline (FRANCK) Krystalle. F: 128—129°. — Liefert beim Kochen für sich 1.3.5-Triphenyl-benzol. Liefert mit Acetylchlorid in der Kälte γ-Dypnopinalkolen $C_{32}H_{26}$ (?) (Bd. V, S. 756), beim Erhitzen 1.3.5-Triphenyl-benzol.

δ-Dypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Acetophenon in Äther (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **22**, 473; **29**, 850). — F: 205°, nach 10maliger Krystallisation aus Eisessig 211° (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 852). — Wird durch Alkalien oder Säuren in β-Dypnopinakolin umgewandelt (D., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 852).

α-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 20 g Dypnopinakon mit 200 g 96%igem Alkohol und 2 g Kali (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29** 855). Man läßt Dypnon mit höchst konz. alkoh. Kalilauge 24 Stdn. stehen (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 302), oder man schüttelt Dypnon mit höchst konz. wäßr. Kalilauge bei gelinder Wärme (TERLINCK, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1051). Entsteht ferner beim Erhitzen von Dypnon mit KCN auf 160° (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 81). Aus Acetophenon und Natriumäthylat (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — *Darst.* Man erwärmt 200 g Acetophenon mit 600 g pulverisiertem Natriumhydroxyd 24 Stdn. auf 50—60° (T., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1055). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch pyramidal (CESÀRO, *Z. Kr.* **28**, 107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 352). F: 130—131° (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 857), 131,5—132° (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 302), 134,5° (E.). Schwer löslich in Alkohol (E.; DE.) und Äther (E.) in der Kälte, leichter in der Wärme. Die Lösung in 99,5%igem Alkohol enthält bei 19° 0,425% (E.). — Wandelt sich in alkoh. Lösung an der Sonne in β- und γ-Isodypnopinakolin (S. 488) um (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 98). Gibt bei der Destillation im Vakuum Äthylbenzol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Acetophenon, 1.3.5-Triphenyl-benzol und Pyrodypnopinakolin (S. 488) (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 252; *C.* **1902** II, 197). Salpetersäure (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 862) oder Brom (E., *C.* **1904** I, 1258) in Eisessig sowie PCl_5 (E.) erzeugen α-Dehydroisodypnopinakolin (s. u.). α-Isodypnopinakolin gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure zwei Verbindungen $C_{32}H_{28}O$ von den Schmelzpunkten 184° (α-Isodypnopinakolinalkohol, S. 488) und 178°, eine bei 156° schmelzende Verbindung und andere Produkte (DAELS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1905**, 586; *C.* **1906** I, 998). Liefert mit höchst konz. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade α-Dypnopinalkolen $C_{25}H_{22}$ (Bd. V, S. 734), bei 200—220° den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ vom Schmelzp. 145° (Bd. V, S. 731) (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 858). Beim Kochen von α-Isodypnopinakolin mit verd. wäßr.-alkoh. Kalilauge entsteht α-Homodypnopinakolin (S. 489) (T., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1058). Beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 865), Eisessig-Bromwasserstoffsäure, Eisessig-Schwefelsäure oder Acetylchlorid (T., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1065) entstehen α- und β-Isodypnopinakolen $C_{32}H_{24}$ (Bd. V, S. 758).

α-Dehydroisodypnopinakolin $C_{32}H_{24}O$. *B.* Man tröpfelt rauchende Salpetersäure in die abgekühlte Lösung von α-Isodypnopinakolin in Eisessig, läßt 1 Tag stehen, erhitzt

darauf 1 Tag auf dem Wasserbade und fällt durch Wasser (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 862). Aus α-Isodypnopinakolin durch Erwärmen mit PCl_5 oder durch Einw. von Brom in Eisessig (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (D.), 174,5° (E.).

Pyrodypnopinakolin $C_{32}H_{22}O$. *B.* Durch Destillation von α-Isodypnopinakolin im Vakuum (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 252; *C.* **1902** II, 197). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Kp: 465—475°. Löslich in 14 Tln. siedendem, 1000 Tln. kaltem Eisessig, ir 45 Tln. siedendem, 300 Tln. kaltem Alkohol, in weniger als 2 Tln. siedendem Benzol. Liefert mit Aceton die Verbindung $2C_{32}H_{22}O + C_3H_6O$, mit Essigsäure die Verbindung $2C_{32}H_{22}O + C_2H_4O_2$ (Blättcher, F: 162°), mit Essigester die Verbindung $2C_{32}H_{22}O + C_4H_8O_2$. — Wird durch Natriumamalgam und durch Zinkdiäthyl zu Pyrodypnopinalkohol (s. u.) reduziert. Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 150° Pyrodypnopinalkolen $C_{32}H_{22}$ (Bd. V, S. 759), bei 200° 1.3.5-Triphenyl-benzol und andere Produkte.

Pyrodypnopinalkohol, Pyrodypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{24}O$. *B.* Aus Pyrodypnopinakolin durch Reduktion mit Natriumamalgam (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1902**, 267; *C.* **1902** II, 197). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 156°. Kp_{15}: 310—328°. Löslich in 18—19 Tln. siedendem, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 3,6 Tln. heißem Eisessig, leicht löslich in Benzol. — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Benzaldehyd und einen festen Kohlenwasserstoff. Wird durch längeres Kochen mit Eisessig, ferner durch Acetylchlorid, PCl_5, Eisessig-Chlorwasserstoff und durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 150° in Pyrodypnopinalkolen $C_{32}H_{22}$ (Bd. V, S. 759) übergeführt. Reagiert bei 200° mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol. Wird durch konz. alkoh. Kalilauge nicht verändert.

α-Isodypnopinalkohol, α-Isodypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O$. *B.* Durch Reduktion von α-Isodypnopinakolin mit Zinkstaub und 70%iger Essigsäure oder mit 6%igem Natriumamalgam und Alkohol (DAELS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1905**, 586). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 184°. Löslich in 10 Tln. kaltem und 3 Tln. heißem Eisessig, in 94%igem Alkohol zu 2—3% in der Kälte, zu 7—8% in der Hitze, zu 15—16% in siedendem Benzol. — Verharzt am Licht. Zersetzt sich bei langsamer Destillation unter 30 mm. Beim Kochen mit verd. alkoh. Kalilauge erfolgt Umlagerung in die Verbindung $C_{32}H_{28}O$ vom Schmelzpunkt 162° (s. u.). Beim Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{26}$ (Bd. V, S. 756). Rauchende Schwefelsäure erzeugt eine rote, grün fluorescierende Lösung.

Verbindung $C_{32}H_{28}O$ vom Schmelzpunkt 162°. *B.* Durch Erhitzen von α-Isodypnopinakolinalkohol (s. o.) mit verd. alkoh. Kalilauge (DAELS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1905**, 595; *C.* **1906** I, 998). — Nadeln. F: 162°. Löslich in 4 Tln. siedendem Benzol, weniger in Alkohol und siedender Essigsäure. — Liefert mit Eisessig-Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{26}$ vom Schmelzpunkt 180° (Bd. V, S. 756).

Verbindung $C_{32}H_{28}O$ vom Schmelzpunkt 178°. *B.* Bei der Reduktion von α-Isodypnopinakolin (S. 487) mit Zink und 85%iger Essigsäure (DAELS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1905**, 588, 599; *C.* **1906** I, 998). — Täfelchen. F: 178°. Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol, zu 12—13% in siedender Essigsäure.

β-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Man löst 50 g α-Isodypnopinakolin (S. 487) in 11 kg heißem 93%igem Alkohol und stellt die Lösung 2—3 Wochen lang in die Sonne, wobei sich β-Isodypnopinakolin ausscheidet; aus dem Filtrat wird durch Wasser γ-Isodypnopinakolin gefällt (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 95). Entsteht ferner durch Insolation einer alkoh. Lösung von γ-Isodypnopinakolin (DE., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 110). — Nadeln. F: 196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Geht beim Kochen mit Alkohol und wenig Kali in δ-Isodypnopinakolin, bei mehr Kali in ε-Isodypnopinakolin (s. u.) über. Zinkdiäthyl erzeugt β-Isodypnopinalkohol.

β-Isodypnopinalkohol, β-Isodypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O$. *B.* Bei $3^1/_2$-tägigem Erhitzen von 10 g β-Isodypnopinakolin mit 25 g Zinkdiäthyl auf 130° (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 102). — F: 164°. — Bei der Destillation im Vakuum entstehen Benzaldehyd, 1.3.5-Triphenyl-benzol und andere Produkte.

γ-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Siehe oben β-Isodypnopinakolin (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 109). — Glasglänzende Krystalle. F: 179—180°. — Geht, in Alkohol gelöst, an der Sonne in β-Isodypnopinakolin über. Bei 8-stdg. Kochen mit 1%iger Kalilauge geht es in ε-Isodypnopinakolin (s. u.) über.

δ-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Man kocht 8 Stdn. auf dem Wasserbade 1 g β-Isodypnopinakolin mit 100 g Alkohol und 10 Tropfen n-Kalilauge, läßt erkalten, gibt 5 Tropfen Eisessig hinzu und läßt einige Tage stehen (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 104). — Glasglänzende Krystalle. F: 169—170°.

ε-Isodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Man kocht 6 Stdn. 3 g β-Isodypnopinakolin mit 300 g Alkohol und 3 g KOH, säuert nach dem Erkalten mit HCl an und fällt durch Wasser (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 106). Bei 7-stdg. Kochen von γ-Isodypnopinakolin

mit 1%iger Kalilauge (D.). — Glasglänzende Krystalle. F: 139,5°. — Liefert mit Acetylchlorid ein Monoacetylderivat $C_{32}H_{25}O(C_2H_3O)$ (F: 178°) und ein Diacetylderivat $C_{32}H_{24}O(C_2H_3O)_2$ (gelbe Nadeln, F: 198°).

α-Homodypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dypnopinakon mit alkoh. Kalilauge ($^1/_{10000}$ Alkali) auf dem Wasserbade (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 449). Beim Kochen einer sehr schwach alkal. Lösung von α-Homodypnopinakolin in Alkohol auf dem Wasserbade (TERLINCK, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1062; *C.* **1905 I**, 367). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 128° (D.). Kann aus Essigsäureanhydrid unverändert umkrystallisiert werden (D.). — Bei der Destillation entstehen Acetophenon und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 263—265° (D.). PCl_3 erzeugt α-Homodypnopinakolin (s. u.) (D.). Alkoh. Kali (1 : 5000) regeneriert Dypnopinakon, welches leicht weiter verändert wird zu α-Isodypnopinakolin (D.). Bei 10-tägigem Sieden der 3,5%igen Lösung von α-Homodypnopinakon in Alkohol wird β-Homodypnopinakon (s. u.) gebildet (D.). Bei langem Kochen mit Essigsäure entsteht α-Homodypnopinakolin (D.).

α-Homodypnopinakolin $C_{32}H_{26}O$. *B.* Durch 24-stdg. Erwärmen von 200 g Acetophenon mit 600 g Natriumhydroxyd auf 50—55°, neben α-Isodypnopinakolin (TERLINCK, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1055; *C.* **1905 I**, 367). In geringer Menge durch 24-stdg. Einw. von höchst konz. alkoh. Kali auf Dypnon bei gewöhnlicher Temperatur, neben α-Isodypnopinakolin (GESCHÉ, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1903**, 137; *C.* **1903** I, 880). Durch 3-stdg. Erwärmen von 10 g α-Isodypnopinakolin mit 200 g Alkohol und 150 Tropfen n-Kalilauge (T., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1058; *C.* **1905** I, 367). Bei 2-tägigem Kochen von α-Homodypnopinakon (s. o.) mit Eisessig (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 457) — Nadeln (aus Aceton); F: 170° (G.). Benzolhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 162° (aus Benzol), die nach dem Trocknen bei 110—120° gleichfalls bei 170° schmelzen (G.). — Beim Kochen einer sehr schwach alkal. Lösung (1 : 10000) von α-Homodypnopinakolin in Alkohol entsteht Homodypnopinakon (T., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 1062; *C.* **1905** I, 367). 1,5%ige alkoh. Kalilauge isomerisiert zu α-Isodypnopinakolin (G.; vgl. D.). Höchst konz. alkoh. Kali spaltet in Benzoesäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{22}$ (G.). Liefert mit Schwefelsäure eine orangegelbe, grün fluorescierende Lösung (G.). Acetylchlorid wirkt nicht ein (G.). Zinkdiäthyl erzeugt α-Homodypnopinakolinalkohol (s. u.) und bei verstärkter Einw. 1.3.5-Triphenyl-benzol (D.).

α-Homodypnopinalkohol, α-Homodypnopinakolinalkohol $C_{32}H_{28}O$. *B.* Beim Erhitzen von α-Homodypnopinakolin mit Zinkdiäthyl auf dem Wasserbade (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 460). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Alkohol und schmilzt dann bei 90°; die alkoholfreie Substanz schmilzt bei 128,5°. — Beim Erhitzen auf 200° entstehen Benzaldehyd und α-Dypnopinalkolen (Bd. V, S. 734). — Acetylchlorid wirkt zuerst acetylierend, bei längerer Einw. entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 179—180°.

Acetat des α-Homodypnopinakolinalkohols $C_{34}H_{30}O_2 = C_{32}H_{27}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 152—153° (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 461).

β-Homodypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$. *B.* Entsteht bei 10-tägigem Sieden einer 3,5%igen Lösung von α-Homodypnopinakon in Alkohol (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **32**, 465). — Farblose Krystalle. F: 172°. — Acetylchlorid erzeugt α-Homodypnopinakolin. Alkoh. Kalilauge erzeugt β-Isodypnopinakolin.

γ-Homodypnopinakon $C_{32}H_{28}O_2$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ($^1/_{10000}$ Alkali) auf Dypnopinakon erhalten, neben α-Homodypnopinakon und anderen Produkten; wird aus den alkoh. Mutterlaugen des α-Homodypnopinakons neben γ-Dypnopinakolin durch Krystallisation aus Eisessig erhalten (DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1900**, 64; *C.* **1900** II, 255). — Glasglänzende Nadeln. F: 205°. — Bleibt bei längerem Erwärmen mit Eisessig unverändert. Siedendes Acetylchlorid gibt ein Gemenge von Warzen und seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 146°.

Dypnonoxime $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3){:}CH\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134°*** („syn-Dypnonoxim") $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3){:}CH\cdot \underset{N\cdot OH}{\underset{\|}{C}}\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Dypnon mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoh. Lösung (HENRICH, WIRTH, *B.* **37**, 732; *M.* **25**, 433). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (SCHRÖDER, *M.* **25**, 434). F: 134° (H., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, Eisessig (H., W.). — Ist labil und lagert sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in das Stereoisomere um (H., W.). Geht durch BECKMANNsche Umlagerung mit PCl_5 in Äther in β-Methyl-zimtsäureanilid über (H., W.). Läßt sich mit Natrium je nach den Bedingungen zu α-Amino-

$\alpha.\gamma$-diphenyl-β-butylen (H., W., *M.* **25**, 438) oder zu α-Amino-$\alpha.\gamma$-diphenyl-butan (HENRICH, *A.* **351**, 177) reduzieren.

Acetat $C_{18}H_{17}O_2N = C_{16}H_{14}:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134°, Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (HENRICH, WIRTH, *M.* **25**, 436). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 74°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigester und CS_2, mäßig löslich in kaltem Ligroin.

b) ***Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 78°*** („anti-Dypnonoxim") $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ (HO·N an C). *B.* Aus Dypnon und Hydroxylamin in alkal.-alkoh. Lösung beim Kochen (HENRICH, WIRTH, *B.* **37**, 731; *M.* **25**, 435; vgl. DELACRE, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 470). Aus Dypnonoxim vom Schmelzpunkt 134° und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (H., W., *M.* **25**, 435). — Nädelchen. F: 78° (H., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (D.) und Gasolin (H., W.). — Ist stabil und lagert sich nicht in sein Isomeres um (H., W.). Läßt sich durch Natrium zu α-Amino-$\alpha.\gamma$-diphenyl-butan reduzieren (HENRICH, *A.* **351**, 176). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Benzoesäure ab (H., W.).

Dypnon-semicarbazon $C_{17}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 151°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 356).

4. ***γ-Oxo-β-methyl-$\alpha.\gamma$-diphenyl-α-propylen, α-Benzal-propiophenon, ω-Methyl-ω-benzal-acetophenon, α-Methyl-chalkon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propiophenon und Benzaldehyd bei Einw. von alkoh. Kalilauge, Natriumäthylat oder Natriummethylat (ABELL, *Soc.* **79**, 929). Durch Erhitzen von γ-Chlor-α-oxo-β-methyl-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan über den Schmelzpunkt (KOHLER, *Am.* **31**, 656). Entsteht als Hauptprodukt, wenn Phenylmagnesiumbromid sehr langsam einer äther. Lösung der äquimolekularen Menge α-Methyl-zimtsäure-methylester zugefügt und das Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt wird (K., *Am.* **36**, 533). — Gelbes Öl. Kp_{23}: 210—213° (A.), Kp_{25}: 212° (K., *Am.* **36**, 533). — Läßt sich durch Behandlung mit Benzylmercaptan und darauffolgende Oxydation in α-Oxo-γ-benzylsulfon-β-methyl-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ überführen (POSNER, *B.* **37**, 507). Kondensation mit Acetophenon: ABELL, *Soc.* **83**, 364. Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Diphenylisobutyrophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$ überführen (K., *Am.* **31**, 657).

5. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-m-tolyl-α-propylen, m-Tolyl-styryl-keton, 3-Methyl-ω-benzal-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von γ-Oxo-α-anilino-α-phenyl-γ-m-tolyl-propan (Syst. No. 1873) in kalter konz. Schwefelsäure (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 73°.

6. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-p-tolyl-α-propylen, Phenyl-[4-methyl-styryl]-keton, ω-[4-Methyl-benzal]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zur alkoh. Lösung von p-Toluylaldehyd und Acetophenon (HANZLÍK, BIANCHI, *B.* **32**, 2283). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 96,5°. Leicht löslich. In konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe unverändert löslich.

Oxim $C_{16}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 91° (H., B., *B.* **32**, 2284).

ω-[3-Nitro-4-methyl-benzal]-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen 10%iger Natronlauge zur alkoh. Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzaldehyd und Acetophenon (H., B., *B.* **32**, 2285). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142—143°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine orangefarbene Lösung.

Oxim $C_{16}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Kryställchen (aus Alkohol). F: 71—72° (H., B., *B.* **32**, 2285).

7. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-p-tolyl-α-propylen, p-Tolyl-styryl-keton, 4-Methyl-ω-benzal-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 10,6 g Benzaldehyd und 13,4 g Methyl-p-tolyl-keton, gelöst in 100 g Alkohol, und 10 g 10%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 2246; vgl. SORGE, *B.* **35**, 1070). Durch Auflösen von γ-Oxo-α-anilino-α-phenyl-γ-p-tolyl-propan in kalter konz. Schwefelsäure (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (bipyramidal?) (SCHWARZMANN, *Z. Kr.* **31**, 615; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 253). F: 59—60° (So.), 77° (v. K., R.). Kp: 355° (v. K., R.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol (So.).

4-Methyl-ω-[2-nitro-benzal]-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton in Alkohol bei Gegenwart von etwas Natronlauge (SORGE, *B.* **35**, 1071). — Rechteckige Täfelchen (aus Alkohol). F: 106—107°.

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Mikroskopische gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 111° (S., *B.* **35**, 1072).

4-Methyl-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol und CS_2). F: 137°; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin (S., *B.* **35**, 1072).

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 140° (S., *B.* **35**, 1072).

4-Methyl-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Mikroskopische, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin (S., *B.* **35**, 1073).

Semicarbazon $C_{17}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (S., *B.* **35**, 1073).

8. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-α-butylen, α-Acetyl-stilben, α-Phenyl-α-benzal-aceton*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 667. — *B.* Durch Erhitzen von α-Chlor-γ-oxo-α.β-diphenyl-butan (G., KNÖPFER, *M.* **18**, 443). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53—54° (G., KN., *M.* **18**, 444). Unzersetzt destillierbar (G., KN., *M.* **19**, 412). — Entfärbt $KMnO_4$, addiert kein Brom (G., KN., *M.* **19**, 412). Gibt mit NaOCl Chloroform und α-Phenyl-zimtsäure (MAYERHOFER, *M.* **28**, 599 Anm. 3). Durch Natriumamalgam in Alkohol entsteht γ-Oxo-α.β-diphenyl-butan (G., KR., *M.* **22**, 662). Beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien (G., KN., *M.* **19**, 412). Löst sich in konz. Schwefelsäure intensiv smaragdgrün (G., KN., *M.* **19**, 412).

Oxim $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln. F: 153° (G., KN., *M.* **19**, 409; **20**, 739).

Acetat des Oxims $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 92° (G., KN.).

9. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-α-butylen, Diphenylmethylen-aceton*** $C_{16}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillieren von β.β-Diphenyl-α-acetyl-acrylsäure im Vakuum (KLAGES, FANTO, *B.* **32**, 1435). — Krystalle. F: 33°. Kp_{13}: 190°. D_4^{18}: 1,080.

Oxim $C_{16}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin). F: 88° (K., F., *B.* **32**, 1436).

10. ***1-Oxo-2-benzyl-hydrinden, 2-Benzyl-indanon-(1), 2-Benzyl-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

2-Brom-2-[α-brom-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{12}OBr_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzal-hydrindon-(1) (S. 499) und Brom in Chloroform (KIPPING, *Soc.* **65**, 499). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 144—145° unter geringer Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, Natriumacetat oder KI wird Benzalhydrindon regeneriert.

11. ***2-Benzoyl-hydrinden, 2-Benzoyl-indan, Phenyl-β-hydrindyl-keton*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 25 g Hydrinden-carbonsäure-(2)-chlorid, 100 g Benzol und 30 g $AlCl_3$ (PERKIN, RÉVAY, *B.* **26**, 2254; *Soc.* **65**, 245). — Mikroskopische Nadeln (aus Methylalkohol). F: ca. 107°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Methylalkohol.

12. ***10-Oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Äthyl-anthron-(9) ms-Äthyl-anthron*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4{<}{}^{CH(C_2H_5)}_{CO}{>}C_6H_4$.

9-Chlor-10-oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Chlor-10-äthyl-anthron-(9) $C_{16}H_{13}OCl = C_6H_4<\frac{CCl(C_2H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Äthyloxanthranol $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)(OH)}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 753) und PCl_5 (LIEBERMANN, *B.* **14**, 459; *A.* **212**, 87). — Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 88—89°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Äthyloxanthranol.

9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-äthyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-10-[α-brom-äthyl]-anthron-(9) $C_{16}H_{12}OBr_2 = C_6H_4<\frac{CBr(CHBr \cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Äthyloxanthranol $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)(OH)}{CO}>C_6H_4$ und Brom in Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **13**, 1599; *A.* **212**, 96). — Krystalle. F: 123°.

9-Nitro-10-oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Nitro-10-äthyl-anthron-(9) $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4<\frac{C(NO_2)(C_2H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung des 9-Äthyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (Bd. V, S. 649) (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* **14**, 474; vgl. MEISENHEIMER, CONNERADE, *A.* **330**, 176). — Farblose Krystalle (aus Eisessig und Methylalkohol). F: 102° (L., L.; M., C.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (M., C.). — Wird durch verd. Natronlauge nicht verändert (L., L.). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° entsteht Äthyloxanthranol (L., L.)

13. ***9 oder 10-Oxo-1.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3- oder 2.4-Dimethyl-anthron-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4<\frac{CO}{CH_2}>C_6H_2(CH_3)_2$ bezw. ***9 oder 10-Oxy-1.3-dimethyl-anthracen, 1.3- oder 2.4-Dimethyl-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 21). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2.

14. ***9-Oxo-2.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.3-Dimethyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2.3-dimethyl-anthracen, 2.3-Dimethyl-anthranol-(9)*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4<\frac{CO}{CH_2}>C_6H_2(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 3'.4'-Dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) 20 Minuten mit dem 6-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure auf 70° (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, schwer in Benzol. Färbt sich an der Luft dunkel, dabei teilweise in Dimethylanthrachinon übergehend.

15. ***10-Oxo-9.9-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Dimethyl-anthron-(9), ms.ms-Dimethyl-anthron*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_4<\frac{CO}{C(CH_3)_2}>C_6H_4$. *B.* Bei $3^1/_2$-stdg. Kochen von 12 g Anthranol (S. 473) mit 12 g Kali, 60 g Wasser und 40 g Methyljodid (HALLGARTEN, *B.* **21**, 2508). — Krystalle (aus Benzol). F: 93—94°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert mit CrO_3 in Eisessig Anthrachinon.

5. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-Benzyl-α'-benzyliden-aceton, α-Benzyl-α'-benzal-aceton, β-Phenäthyl-stryryl-keton*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH: CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylaceton, Benzaldehyd und wäßr.-alkoh. Natronlauge (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh., schwach essigsaurer Lösung entstehen Dibenzylaceton und γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-decan.

Oxim $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Krystalle. F: 95—105°. (H., G., *A.* **330**, 234).

ε-Chlor-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibenzalacetonmonohydrochlorid B (zu dieser Bezeichnung vgl. VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* **36**, 3530) $C_{17}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH: CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt 10 g Dibenzalaceton (S. 500) mit 100 ccm absol. Äther und leitet auf die Oberfläche des Äthers einen kräftigen Chlorwasserstoffstrom (THIELE, STRAUS, *B.* **36**, 2375). — Blättchen (aus Äther oder CS_2). — Verliert beim Erwärmen HCl und schmilzt teilweise zwischen 84° und 95° unter Gelbfärbung (TH., ST.). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum vollständig in HCl und Dibenzalaceton (TH., ST.). Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig (TH., ST.). Wird in trocknem Zustande von Chlorwasserstoff

nicht verändert (TH., ST.; ST., *B.* **37**, 3279). Rauchende Salzsäure färbt gelb (TH., ST.). Die farblose äther. Lösung der Verbindung wird durch äther. Salzsäure intensiv gelb gefärbt [Bildung von labilem Dibenzalaceton-monohydrochlorid A (S. 502) (ST., *B.* **37**, 3280). Nimmt, in Äther suspendiert, bei 0° noch 1 Mol.-Gew. HCl unter Bildung von rotem Dibenzalaceton-bishydrochlorid 2 A (S. 502) auf (TH., ST.); als Zwischenprodukt ist hierbei das Monohydrochlorid A anzunehmen, das sich in Äther durch die Gleichgewichtsreaktion: Monohydrochlorid B $\rightleftarrows$ Dibenzalaceton + HCl $\rightleftarrows$ Monohydrochlorid A bildet (ST., *B.* **37**, 3280). Umwandlung bei Gegenwart von Metallsalzen: ST., *B.* **37**, 3277, 3290.

ε-Brom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibenzalacetonmonohydrobromid B $C_{17}H_{15}OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat auf 1 Mol.-Gew. Dibenzalaceton-bis-hydrobromid 2 B (S. 458) unter Kühlung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3365). — Weiße Blätter (aus Petroläther + Amylalkohol). Färbt sich gegen 75° gelb, gegen 90° orange, schmilzt bei 119—121° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther. Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich. — Durch Einw. von Natriumalkoholat oder beim Kochen mit Pyridin in Benzol entsteht Dibenzalaceton. Vereinigt sich mit trocknem HBr zu Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 B. Verhält sich in äther. oder benzolischer Lösung gegen HBr wie das Bishydrobromid 2 B, ebenso bei der Einw. von Brom.

δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Dibenzalacetondibromid $C_{17}H_{14}OBr_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Dibenzalaceton in Chloroformlösung mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroform unter Eiskühlung (GROEBEL, *B.* **36**, 1498). — Fast farblose Tafeln (aus Äther). Schmilzt bei ca. 163° unter Rotfärbung und Zersetzung (G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G.). — Geht durch weitere Einw. von Brom in das Tetrabromid des Dibenzalacetons über (G.). Bei der Einw. von HBr in Eisessig entsteht [β-Brom-β-phenyl-äthyl]-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-keton (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3368). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge ein Keton, dessen Hydroxylaminderivat (Nadeln; F: 126—127°) die Formel $C_{17}H_{13}ON$ besitzt (G.).

2. Derivate eines ***α-Oxo-α.ε-diphenyl-amylens*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot C_4H_6\cdot CO\cdot C_6H_5$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Dibrom-[dihydrocinnamalacetophenon] $C_{17}H_{14}OBr_2$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon (S. 499) und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (STAUDINGER, *C.* **1903** II, 945). — Krystalle (aus heißem Ligroin). F: 104°. Schwer löslich in Wasser, Petroläther, leicht in Äther.

Tribrom-[dihydrocinnamalacetophenon] $C_{17}H_{13}OBr_3$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (ST., *C.* **1903** II, 945). — Weiße Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 129° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Äther, Benzol.

3. ***γ-Oxo-δ-phenyl-α-p-tolyl-α-butylen, Benzyl-[4-methyl-styryl]-keton*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylaceton und p-Toluyl-aldehyd durch KOH (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 750). — Körnchen (aus Alkohol), Prismen (aus Chloroform). F: 115°.

Hydroxylaminderivat $C_{17}H_{17}ON$, vielleicht 5-p-Tolyl-3-benzyl-isoxazolin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{-}CH_2{-}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (N—O ring: C=N—O—CH). *B.* Aus Benzyl-[4-methyl-styryl]-keton durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin (G., K., *M.* **22**, 753). — Nadeln. F: 147°.

4. ***ε-Oxo-δ.ε-diphenyl-α-amylen, ms-Allyl-desoxybenzoin*** $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und Allyljodid (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2067). — Flüssig. Kp: 335—337°.

5. ***1.2-Diphenyl-cyclopentanon-(4)*** $C_{17}H_{16}O = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_5) \\ OC\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot C_6H_5$.

1.2.3.5-Tetrabrom-1.2-diphenyl-cyclopentanon-(4) $C_{17}H_{12}OBr_4 = \begin{matrix} BrHC\cdot CBr(C_6H_5) \\ OC\text{———}CHBr \end{matrix}\!\!>CBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (S. 507) und Brom in Chloroform (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1479). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 120° unter Rötung und schmilzt bei ca. 130°.

6. ***2-Benzoyl-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8), Phenyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), und Benzoylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (SCHARWIN, *B.* **35**, 2513). — Gelbliches zähes Öl. Kp_{12}: 222—223°; Kp_{760}: 375° (Zers.).

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot$ an Benzolring, kondensiert mit CH_2—CH_2—CH_2—CH_2]

Oxime $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form, anti-Phenyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ketoxim $C_{17}H_{17}ON = \begin{matrix} C_{10}H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form aus dem Keton, salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in der Kälte; Trennung der beiden Formen durch fraktioniertes Fällen einer essigsauren und dann einer alkoh. Lösung des Gemisches (SCHARWIN, *B.* **35**, 2514). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. In Essigsäure und Alkohol schwerer löslich als die niedrigschmelzende Form. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung 2-Benzamino-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8).

b) Niedrigschmelzende Form, syn-Phenyl-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-ketoxim $C_{17}H_{17}ON = \begin{matrix} C_{10}H_{11}\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH \end{matrix}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (SCH.). — Bei der Umlagerung entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 141°, die durch Verseifung Anilin und eine Säure vom Schmelzpunkt 153° [wahrscheinlich 5.6.7.8-Tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(2)] liefert (SCH.).

7. ***Methyl-isopropyl-fluorenon*** („Retenketon", „Retenfluorenon") $C_{17}H_{16}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot$[Fluorenon-Gerüst mit CO und CH_3] oder $CH_3\cdot$[Fluorenon-Gerüst mit CO und $CH(CH_3)_2$]. Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm. — *B.* Beim Glühen von Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ (Syst. No. 681) mit 10 Tln. Baryt (EKSTRAND, *B.* **17**, 692; vgl. BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 136). Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von Retenchinon mit alkal. Permanganatlösung (B., H.). Beim Behandeln von „Retenglykolsäure" $\begin{matrix} C_3H_7\cdot C_6H_3 \\ CH_3\cdot C_6H_3 \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (B., H.). Aus Methylisopropyldiphenyl-carbonsäure-(2) durch Behandeln mit Thionylchlorid bei Zimmertemperatur oder durch Destillation mit Kalk (LUX, *M.* **29**, 774). — *Darst.* Man erhitzt möglichst gelinde in einer schräg gestellten und vorn mit etwas PbO beschickten Röhre 1 Tl. Retenchinon mit 9 Tln. gelbem Bleioxyd; das Destillat wird abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert (B., H.). — Schwefelgelbe Prismen oder dünne Tafeln. Rhombisch (OEBBEKE, *A.* **229**, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 435). F: 90° (E.; B., H.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (E.; B., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Ligroin (E.; B., H.) — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub oder beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° Retenfluoren $C_{17}H_{18}$ (Bd. V, S. 651) (B., H.). Gibt beim Schmelzen mit KOH Methylisopropyldiphenyl-carbonsäure-(2) und Isopropyldiphenyl-dicarbonsäure (L.). Unlöslich in $NaHSO_3$ (E.; B., H.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin, dagegen mit Phenylhydrazin (B., H.).

6. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O$.

1. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-α-propylen, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-styryl-keton, 2.4.6-Trimethyl-ω-benzal-acetophenon*** $C_{18}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylen, Zimtsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KOHLER, *Am.* **38**, 553). — Gelbe Platten (aus Ligroin). F: 63°. Kp_{15}: 230—235°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure. — Gibt mit Brom in CS_2 [α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-keton. Geht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther quantitativ in 2.4.6-Trimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon (S. 528) über.

2. ***γ-Oxo-δ-methyl-α.α-diphenyl-α-amylen, Isopropyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton*** $C_{18}H_{18}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von KOH auf Isopropyl-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton (S. 462) in siedender wäßr.-alkoh. Lsg. (KOHLER, *Am.* **38**, 537). — Gelbliches dickes Öl, Kp_{15}: 210—211°. — Entfärbt Brom in Chloroform nicht.

3. ***10-Oxo-9-isobutyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Isobutyl-anthron-(9), ms-Isobutyl-anthron*** $C_{18}H_{18}O = C_6H_4<\begin{matrix} CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$.

9-Chlor-10-oxo-9-isobutyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Chlor-10-isobutyl-anthron-(9) $C_{18}H_{17}OCl = C_6H_4<\begin{matrix} CCl[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Isobutyloxanthranol und PCl_5 (LIEBERMANN, *A.* **212**, 87). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung von Isobutyloxanthranol (LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3338). — Tafeln. F: 78° (LIEB.).

4. ***10-Oxo-9.9-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Diäthyl-anthron-(9), ms.ms-Diäthyl-anthron*** $C_{18}H_{18}O = C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{CO}>C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Anthranoläthyläther und 10-Äthyl-anthranol-äthyläther durch mehrtägiges Kochen von Anthranol (S. 473) mit überschüssiger konz. Kalilauge und C_2H_5I und fällt beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit kaltem Ligroin krystallinisch aus (GOLDMANN, *B.* **21**, 1180). Entsteht auch beim Übergießen von 9.9-Diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 653) mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (G.). — Pyramiden (aus Ligroin + Benzol). Rhombisch (FOCK, *B.* **21**, 2505; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 444). F: 136°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Wird von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor bei 200° zu 9.9-Diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) reduziert.

7. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α-heptylen, [β-Phenyl-butyl]-styryl-keton*** $C_{19}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 542). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. — Wird durch $KMnO_4$ in Aceton zu Benzoesäure und β-Phenyl-valeriansäure oxydiert. Nimmt leicht Brom auf. Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther als einziges Produkt ε-Oxo-γ.η-diphenyl-nonan (S. 465), bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther γ-Oxo-α.α.ε-triphenyl-heptan (S. 529) als Hauptprodukt.

Oxim $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117° (K., *Am.* **38**, 543).

2. ***ε-Oxo-γ-äthyl-α.ε-diphenyl-α-amylen, β-Äthyl-β-styryl-propiophenon*** $C_{19}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamal-acetophenon (S. 499) und Äthylmagnesiumjodid (BAUER, *B.* **38**, 690; vgl. KOHLER, *B.* **38**, 1207) oder Äthylmagnesiumbromid (K., *B.* **38**, 1207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°; leicht löslich (B.). — Wird von $KMnO_4$ in Aceton zu α-Äthyl-β-benzoyl-propionsäure und Benzoesäure oxydiert (K.).

Oxim $C_{19}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 91°; leicht löslich (KOHLER, *B.* **38**, 1207).

3. ***γ-Oxo-δ.δ-dimethyl-α.α-diphenyl-α-amylen, tert.-Butyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton*** $C_{19}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Eintragen von konz. wäßr. Kalilauge in eine siedende alkoh. Suspension von tert.-Butyl-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton (S. 463) (KOHLER, *Am.* **38**, 541). — Blaßgelbe Platten (aus Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom auf.

4. ***1.3-Dibenzyl-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{20}O = \frac{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}>CO$.

1.3-Dichlor-1.3-bis-[α-chlor-benzyl]-cyclopentanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)-tetrachlorid $C_{19}H_{16}OCl_4 = \frac{H_2C\cdot CCl(CHCl\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CCl(CHCl\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (S. 513) in Tetrachlorkohlenstoff (MENTZEL, *B.* **36**, 1500). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 185° (Zers.).

1.3-Dibrom-1.3-bis-[α-brom-benzyl]-cyclopentanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)-tetrabromid $C_{19}H_{16}OBr_4 = \frac{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)}{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2), gelöst in Chloroform, mit 2 Mol.-Gew. Brom (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1837). — Farblose Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung. Löslich in Chloroform und Benzol, kaum löslich in Alkohol und Äther. — Wird beim Kochen mit Antimonpulver und absol. Alkohol in Dibenzalcyclopentanon zurückverwandelt.

1.3-Dibrom-1.3-bis-[α-brom-3-nitro-benzyl]-cyclopentanon-(2), 1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(2)-tetrabromid $C_{19}H_{14}O_5N_2Br_4 = \frac{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{H_2C\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>CO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(2) in Chloroform (MENTZEL, *B.* **36**, 1504). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 178° (Zers.).

5. ***1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5)*** $C_{19}H_{20}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5) (Syst. No. 681) bei 2-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (GRAY, *Soc.* **95**, 2147). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153°.

Oxim $C_{19}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C_5H_4(CH_3)_2{:}N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol) mit $^1/_4\,C_2H_6O$ (GRAY, *Soc.* **95**, 2148).

6. ***1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5)*** $C_{19}H_{20}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC-CH(CH_3) \\ C_6H_5\cdot HC-CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Dimethylanhydroacetonbenzil $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{=====}C(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$, 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5), 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) oder 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1480). — Sechsseitige Tafeln (aus Essigester + Petroläther). F: 122°. D^{15}: 1,1393.

Oxim $C_{19}H_{21}ON = (C_6H_5)_2C_5H_4(CH_3)_2{:}N\cdot OH$. Nadeln oder Platten (aus Alkohol), die gewöhnlich bei 158—159°, zuweilen aber, besonders nach dem Schmelzen und Wiedererstarren, bei 165,5° schmelzen (J., M., *Soc.* **85**, 1482).

1.2-Dibrom-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) $C_{19}H_{18}OBr_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot BrC-CBr(CH_3) \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (S. **508**) und Brom in Chloroform (J., M., *Soc.* **85**, 1486). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol und Methylalkohol). F: 185° (Zers.).

1.4-Dibrom-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) $C_{19}H_{18}OBr_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC-CBr(CH_3) \\ C_6H_5\cdot HC-CBr(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) und Brom in Chloroform (J., M., *Soc.* **85**, 1482). — Prismen (aus Petroläther) oder Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 179° (unter Zers.) bei langsamem, bei 192° (unter Zers.) bei raschem Erhitzen

1.2.3.4-Tetrabrom-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) $C_{19}H_{16}OBr_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot BrC-CBr(CH_3) \\ C_6H_5\cdot BrC-CBr(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) und Brom in Chloroform (J., M., *Soc.* **85**, 1478; vgl. VORLÄNDER, WILCKE, *B.* **31**, 1887). — Tafeln (aus Chloroform). Rhomboederähnliche Krystalle (aus Benzol + Methylalkohol). Schmilzt nach vorhergehender Zersetzung gegen 180° unter Gasentwicklung (V., W.). Leicht löslich in Chloroform, weniger in Äther (V., W.).

7. ***10-Oxo-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Isoamyl-anthron-(9), ms-Isoamyl-anthron*** $C_{19}H_{20}O = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH(C_5H_{11}) \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 10 g Anthranol mit 10 g Kali, 50 ccm Wasser und 44 g Isoamyljodid (HALLGARTEN, *B.* **21**, 2509). — Krystalle. F: 252—253°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Eisessig. Die verd. Lösungen fluorescieren blau.

9-Chlor-10-oxo-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Chlor-10-isoamyl-anthron-(9) $C_{19}H_{19}OCl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CCl(C_5H_{11}) \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$. *B.* Aus Isoamyloxanthranol und PCl_5 (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* **14**, 459). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung von Isoamyloxanthranol (LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3338). — Krystalle. Monoklin prismatisch (BÄRWALD, *A.* **212**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 444). F: 85° (LIEB., LA.). — Beim Erhitzen des Chlorids für sich auf 110° entweicht HCl unter Bildung einer Verbindung $C_{19}H_{16}O$ (?) [gelbe Nadeln; F: etwa 170°] (LIEB., *A.* **212**, 91). Liefert mit Benzol + $AlCl_3$ 10-Isoamyl-10-phenyl-anthron-(9) (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2870). Beim Kochen mit Alkohol entsteht 10-Äthoxy-10-isoamyl-anthron-(9) (J.). Läßt man Chlorisoamylanthron mit 1 Mol.-Gew. Phenol in Eisessiglösung stehen, so entsteht 10-Isoamyl-10-oxyphenyl-anthron-(9); dagegen erhält man beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenol in Benzollösung 9.10-Diphenoxy-9.10-isoamylen-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1039) (J.). Beim Erhitzen mit Resorcin in Benzollösung entsteht 10-Isoamyl-10-dioxyphenyl-anthron (J.).

9-Brom-10-oxo-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-10-isoamyl-anthron-(9) $C_{19}H_{19}OBr = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CBr(C_5H_{11}) \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von HBr in die Benzollösung von Isoamyloxanthranol (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2868). — Gelblichweiße Krystalle (aus Ligroin). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-isoamyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-10-[α-brom-isoamyl]-anthron-(9) $C_{19}H_{18}OBr_2 = C_6H_4<\frac{CBr(CHBr\cdot C_4H_9)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus ms-Isoamyliden-anthron (S. 509) und Brom in CS_2 (LIEBERMANN, *A.* **212**, 95). Aus Isoamyloxanthranol und Brom in Eisessig (L., *A.* **212**, 95). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 120° (Zers.).

8. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O$.

1. ***α-Oxo-α.γ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-β-butylen*** $C_{20}H_{22}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in 3.4-Dimethyl-acetophenon (S. 323) (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 411). — Nadeln. F: 113° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

2. ***1-Äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5)*** $C_{20}H_{22}O = H_2C<\frac{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(C_6H_5)\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 1-Äthyliden-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2) bei der Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid auf 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 507) (KOHLER, *Am.* **37**, 390). — Öl. Kp_{24}: 170°.

3. ***10-Oxo-9.9-dipropyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Dipropyl-anthron-(9), ms.ms-Dipropyl-anthron*** $C_{20}H_{22}O = C_6H_4<\frac{C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2}{CO}>C_6H_4$. *B.* Entsteht neben 10-Propyl-anthranol-(9)-propyläther (Bd. VI, S. 709) bei 4-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Anthranol und 5 g Kali in 25 g Wasser mit 12—13 g Propyljodid; man kocht mit Wasser aus und fällt den Rückstand mit Ligroin; gelöst bleibt Propylanthranolpropyläther (HALLGARTEN, *B.* **22**, 1069). — Rhomben (aus Benzol). F: 124°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol, wenig löslich in Ligroin. — Chromsäure erzeugt Anthrachinon. Jodwasserstoff reduziert zu Dipropylanthracendihydrid $C_{20}H_{24}$.

9. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O$.

1. ***1.3-Dibenzyl-cycloheptanon-(2)*** $C_{21}H_{24}O = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$.

1.3-Dibrom-1.3-bis-[α-brom-benzyl]-cycloheptanon-(2), Dibenzalsuberon-tetrabromid $C_{21}H_{20}OBr_4 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus Dibenzalsuberon (S. 515) und Brom in $CHCl_3$ (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263). — Farblose Krystalle (aus Eisessig + Wasser). Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. Löslich in Äther, weniger in Alkohol.

2. ***1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{21}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)}{CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen einer Lösung von 10 g 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) (S. 515) in 100 g Alkohol mit 400 g 2%igem Natriumamalgam am Rückflußkühler (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 306). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 100°. Kp_{15}: 243°. Löslich in Äther und Alkohol. — Bildet kein Oxim.

10. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{28}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-dicumyl-α-amylen, α-Cuminyl-α'-cuminyliden-aceton, α-Cuminyl-α'-cuminal-aceton*** $C_{23}H_{28}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.ε-dicumyl-α-amylen, Dicuminalaceton-dibromid $C_{23}H_{26}OBr_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintropfen der berechneten Menge Brom in eine eisgekühlte Chloroformlösung von Dicuminalaceton (S. 509) (VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* **36**, 3545). — Weiße Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei etwa 110°; färbt sich gegen 115° bräunlich und zersetzt sich bei 138° unter Gasentwicklung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb.

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-2-benzhydryl-cyclohexanon-(3), 2-Benzhydryl-menthon*** $C_{23}H_{28}O = (CH_3)_2CH\cdot HC<\frac{CO\cdot CH[CH(C_6H_5)_2]}{CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$.

a) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 139—140°. *B.* Aus festem 2-Benzal-menthon [aus akt. Hydrochlorbenzalmenthon (S. 381) und KOH] und Phenyl-

magnesiumbromid in Äther (BOEDTKER, *C. r.* **145**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. In Benzollösung schwach rechtsdrehend. — Geht unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 136—137° über.

b) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 136—137°. *B.* Entsteht neben dem bei 160,5—161,5° schmelzenden Stereoisomeren, wenn man das Reaktionsprodukt aus 2-Benzal-menthon und Phenylmagnesiumbromid vor der Zersetzung durch Wasser mit Benzoylchlorid behandelt und dann mit alkoh. Kalilauge verseift (B., *C. r.* **145**, 331). — F: 136—137°. Inaktiv.

c) 2-Benzhydryl-menthon vom Schmelzpunkt 160,5—161,5°. *B.* Entsteht neben dem bei 136—137° schmelzenden Stereoisomeren, wenn man das Reaktionsprodukt aus 2-Benzal-menthon und Phenylmagnesiumbromid vor der Zersetzung durch Wasser mit Benzoylchlorid behandelt und dann mit alkoh. Kalilauge verseift (B., *C. r.* **145**, 331). — F: 160,5—161,5°. $[\alpha]_D$: —158° 30′ (in Benzol).

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. β-Oxo-α-diphenylen-äthylen, Diphenylenketen $C_{14}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C:CO$.

B. Man reduziert Diphenylenchloressigsäurechlorid in absol. Äther mit Zink unter Abschluß von Luft und fällt das entstandene Zinkchlorid sofort mit Petroläther aus; beim Konzentrieren der Lösung scheidet sich das Diphenylenketen aus (STAUDINGER, *B.* **39**, 3063). — Goldgelbe Spieße. F: 90—90,5°. Zersetzt sich bei ca. 150°. Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas weniger löslich in niedrig siedendem Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf den Niederschlag von Zinkchlorid + Diphenylenketen, der bei der Darstellung des Diphenylenketens entsteht, wenn die äther. Lösung nicht sofort mit Petroläther versetzt wird, bilden sich Fluorenon und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2488). Wasser erzeugt mit Diphenylenketen Diphenylenessigsäureanhydrid bezw. (im Überschuß über die berechnete Menge) Diphenylenessigsäure. Mit Alkohol entsteht Diphenylenessigsäureäthylester, mit Anilin Diphenylenessigsäureanilid, mit Phenylhydrazin Diphenylenessigsäurephenylhydrazid.

$$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C—CO \quad\quad \begin{matrix}|\\OC—C\end{matrix}\!\!\begin{matrix}>O\\<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\end{matrix} \; (?)$$

Mit tertiären Basen (Chinolin, Chinaldin, Pyridin, Triäthylamin) liefert Diphenylenketen gegen Wasser sehr empfindliche Additionsprodukte. Diphenylenketen lagert sich an ungesättigte Verbindungen (Chinon, SCHIFFsche Basen) an.

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O$.

1. ***Oxo-diphenyl-propin, Phenyl-benzoyl-acetylen*** $C_{15}H_{10}O = C_6H_5\cdot C\vdots C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Phenylacetylen-natrium (Bd. V, S. 512) in absol. Äther (NEF, *A.* **308**, 276). Beim Aufkochen von Phenylacetylen-silber mit Benzoylchlorid (N.). Durch Kondensation von Benzoesäureäthylester mit Phenylacetylen-natrium und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **134**, 46). — Weiße Blättchen (aus Ligroin). F: 49—50° (N.), 49,5° (M., D.). Kp_{15}: ca. 200° (M., D.), 190—200° (N.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (N.). — Liefert mit Jod in äther. Lösung ein Additionsprodukt (wasserhelle Krystalle, F: 148—150°) (N.). Gibt beim Kochen mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge Acetophenon und Benzoesäure (M., D., *C. r.* **130**, 1260). Beim Lösen in konz. Schwefelsäure entsteht Dibenzoylmethan (N.). Phenylbenzoylacetylen liefert bei der Einw. von Hydroxylamin in Alkohol 3.5-Diphenyl-isoxazol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **137**, 796; *Bl.* [3] **31**, 347). Durch Vereinigung des Phenylbenzoylacetylens mit Hydrazin in Alkohol entsteht 3.5-Diphenyl-pyrazol (M., B., *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 173). Reagiert mit Anilin unter Bildung von α oder β-Anilino-β-benzoyl-styrol $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (WATSON, *Soc.* **85**, 1326). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Phenylbenzoylacetylen in der Kälte erhielt WATSON das Phenylhydrazon des Phenylbenzoylacetylens; in der Wärme entsteht 1.3.5-Triphenylpyrazol (M., B.). Phenylbenzoylacetylen gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol (Bd. VI, S. 727) (KOHLER, *Am.* **38**, 561).

2. ***3-Oxo-2-phenyl-inden, 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{15}H_{10}O = C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$.

5-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 5-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-α-phenyl-zimtsäure, leichter aus allo-4-Nitro-

α-phenyl-zimtsäure durch Kochen der Toluollösung mit P_2O_5 (Bakunin, G. 30 II, 344). — Rote Nadeln. F: 215—217°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Aceton.

4 oder 6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 4 oder 6-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Anhydrisierung der 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure oder allo-3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure in Chloroformlösung mit P_2O_5 (B., G. 30 II, 348; 31 II, 83). — Ziegelrote Schuppen. F: 218° (B., G. 31 II, 83). — Gibt mit Malonester bei Gegenwart von Natriumalkoholat eine intensive weinrote Färbung (B., G. 30 II, 348).

7-Nitro-3-oxo-2-phenyl-inden, 7-Nitro-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_9O_3N = O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure, leichter aus allo-2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure und P_2O_5 in Chloroform oder Toluol (B., G. 30 II, 348; B., Parlati, G. 36 II, 276). — Rote Nadeln. F: 139° (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol (B.). — Verwandelt sich am Licht in einen Körper, der oberhalb 300° schmilzt (B.). Aus den Lösungen in Salpetersäure oder Schwefelsäure fällt Wasser eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche gelbe Masse aus (B.). Färbt sich mit Malonester und $NaO\cdot C_2H_5$ intensiv rot (B.).

Oxim $C_{15}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{15}H_9:N\cdot OH$. Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 246—248° (B., P., G. 36 II, 281).

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O$.

1. ***1-Oxo-2-benzyliden-hydrinden, 1-Oxo-2-benzal-hydrinden, 2-Benzal-indanon-(1), 2-Benzal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch wenig alkoh. Kali (Kipping, Soc. 65, 498). Aus α-Benzyl-zimtsäure durch kalte konz. Schwefelsäure (Schmid, J. pr. [2] 62, 546). — Gelbliche Tafeln oder Nadeln (aus Methylalkohol). F: 109—110° (K.), 113—114° Sch.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol (K.).

Oxim $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:C_9H_6:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Benzal-hydrindon-(1) durch salzsaures Hydroxylamin und Ätzkali in siedendem Alkohol (neben Nadeln vom Schmelzpunkt 155°) (Sch., J. pr. [2] 62, 547). — Grünliche Warzen (aus Methylalkohol). F: 184—187° (Zers.). Riecht, frisch aus der alkal. Lösung durch CO_2 gefällt, stark nach Opium.

6-Brom-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{16}H_{11}OBr = C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von 6-Brom-hydrindon-(1) mit Benzaldehyd in Gegenwart von NaOH (Kłobski, v. Kostanecki, B. 31, 721). — Weiße Nadeln. F: 162—163°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe.

2. ***10-Oxo-9-äthyliden-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Äthyliden-anthron-(9), ms-Äthyliden-anthron*** $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$ (?). *B.* Wurde einmal erhalten bei der Destillation von öligem Äthyloxanthrol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (Liebermann, B. 13, 1598). — Lange Nadeln (aus Eisessig).

4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. ***ε-Oxo-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien, α-Phenyl-δ-benzoyl-α.γ-butadien, Cinnamylidenacetophenon, Cinnamalacetophenon*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt 50 g Zimtaldehyd und 45 g Acetophenon, gelöst in 200 g Alkohol, mit 20 g 10%iger Natronlauge mehrere Stunden stehen (Scholtz, B. 28, 1730). Aus Zimtaldehyd und Acetophenon in absol. Alkohol mit Natriumäthylat (Hinrichsen, Lohse, A. 336, 341). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (H., L.), 102—103° (Sch.). Gibt mit konz. Schwefelsäure kirschrote Färbung (Scholtz, B. 28, 1730). — Cinnamalacetophenon wird von Zinn und alkoh. Salzsäure zu α-Oxy-α.ε-diphenyl-pentan (Bd. VI, S. 690) reduziert (Sorge, B. 35, 1066). Bildet bei —10° mit HCl ein rotes, unbeständiges Additionsprodukt (Vorländer, Mumme, B. 36, 1480); die Menge des addierten Chlorwasserstoffs wächst bei tiefen Temperaturen (Vorländer, Tubandt, B. 37, 1647). Durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform erhält man Dibrom-[dihydrocinnamalacetophenon], mit 2 Mol.-Gew. Brom Tribrom-[dihydrocinnamalacetophenon] und in geringer Menge eine Verbindung $C_{17}H_{11}OBr$ (F: 80—90°) (Staudinger, C. 1903 II, 944). Beim Kochen von Cinnamalacetophenon in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat erhält man α und β-Cinnamalacetophenon-oxim, α und β-Cinnamalacetophenon-oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 1938) und eine alkali-unlösliche Substanz [Schuppen (aus Alkohol), F: 124°]; in

vorwiegender Menge entstehen die α-Verbindungen (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 458; *G.* **37** I, 212; C., TERNI, *R. A. L.* [5] **17** I, 725; *G.* **39** I, 233). Cinnamalacetophenon löst sich nicht in wäßr. schwefliger Säure; beim Kochen mit Kaliumdisulfitlösung resultiert die Verbindung $C_{17}H_{14}O+KHSO_3$ (s. u.) (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4053). Zur Reaktion von Cinnamalacetophenon mit Mercaptanen vgl.: POSNER, *B.* **37**, 510; RUHEMANN, *Soc.* **87**, 24. Cinnamalacetophenon gibt beim Zusammenschmelzen mit Diphenylketen-Chinolin im Wasserstoffstrom α.α.β.ζ-Tetraphenyl-α.γ.ε-hexatrien (Bd. V, S. 754) und 1.1-Diphenyl-2-styryl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) (?) (Syst. No. 690) $\begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC-CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C\text{——}CO \end{array}$ (STAUDINGER, *B.* **42**, 4261). Durch Addition von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester an Cinnamalacetophenon in Äther in Gegenwart von $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht δ-Phenyl-β-phenacyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (ST., *C.* **1903** II, 944; VORLÄNDER, ST., *A.* **345**, 218). Mit Acetessigester entsteht in Äther in Gegenwart von $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natriumäthylat 4-Phenyl-2-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, in Alkohol in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) (ST., *C.* **1903** II, 944; V., ST., *A.* **345**, 225).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{14}O+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 115—117° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 34).

Verbindung mit Kaliumdisulfit $C_{17}H_{14}O+KHSO_3$ („cinnamalacetophenon-hydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Beim Kochen von Cinnamalacetophenon mit Kaliumdisulfit in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4053). Farblos, hygroskopisch. Wird von konz. Pottaschelösung allmählich, von Natronlauge sofort unter Abscheidung des Ketons zerlegt. — $C_{17}H_{14}O+SnCl_4+HCl$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und $SnCl_4$ in trocknem Chloroform (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3670). Schwarzviolettes Krystallpulver. Blutrot in Äther löslich. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt. — $C_{17}H_{14}O+SbCl_5+HCl$. Schwarzviolettes Krystallpulver (R., L.). — $C_{17}H_{14}O+2FeCl_3$. Schwarze Krystalle (R., L.).

Cinnamalacetophenon-oxime $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigschmelzendes Oxim, α-Oxim. *B.* Durch Kochen von Cinnamalacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1730). Neben dem β-Oxim und α- und β-Cinnamalacetophenon-oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 1938) beim Kochen von Cinnamalacetophenon in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 458; *G.* **37** I, 212; C., TERNI, *R. A. L.* [5] **17** I, 725; *G.* **39** I, 233). — F: 131° (SCH.), 135° (C.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (SCH.). — Zerfällt bei der Destillation in H_2O und 2.6-Diphenyl-pyridin (SCH.).

b) Hochschmelzendes Oxim, β-Oxim. *B.* s. o. beim α-Oxim. Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 139—140°; löslich in Alkali in Gegenwart von wenig Alkohol mit Gelbfärbung (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **17** I, 727; *G.* **39** I, 235).

Cinnamalacetophenon-semicarbazon $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Äther). Leicht löslich in Alkohol (SORGE, *B.* **35**, 1065).

4-Brom-ω-cinnamal-acetophenon $C_{17}H_{13}OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Zimtaldehyd, p-Brom-acetophenon und NaOH in verd. Alkohol (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1921). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 149,5°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Alkohol und Äther.

Oxim $C_{17}H_{14}ONBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4Br$. Blättchen (aus Alkohol). F: 184,5—185,5° (BAU., BR., *B.* **39**, 1921).

2. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadien, Distyrylketon, Dibenzylidenaceton, Dibenzalaceton*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Aceton und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 350; vgl. BAEYER, *A. Spl.* **5**, 82). Beim Versetzen eines Gemisches von Benzaldehyd und Aceton mit Natronlauge (CLAI., *B.* **14**, 2470; CLAI., PONDER, *A.* **223**, 141; vgl. G. SCHMIDT, *B.* **14**, 1460). Durch Zusatz von 20 Tln. 10%iger Natronlauge zu einem Gemenge aus 7 Tln. Benzalaceton, 5 Tln. Benzaldehyd, 150 Tln. Alkohol und 200 Tln. Wasser (CLAI., *B.* **14**, 2471; CLAI., P.). Beim Erwärmen von Distyryldichlormethan (Bd. V, S. 680) mit Kaliumacetat in Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2696). Beim Erwärmen von Distyrylchlorcarbinol (S. 504) mit alkoh. Salzsäure, Eisessig oder Eisessig + Natriumacetat (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2700). Beim Erwärmen von 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron (Syst. No. 2467) (PETRENKO-KRITSCHENKO, PLOTNIKOW, *B.* **30**, 2803; *J. pr.* [2] **60**, 151; vgl. auch P.-K., *J. pr.* [2] **60**, 142) oder 2.6-Diphenyl-tetrahydropyron-oxim (P.-K., ROSENZWEIG, Ж. **31**, 564; *C.* **1899** II, 476) in Alkohol

mit etwas Salzsäure. — *Darst.* Man tröpfelt 30 Tle. konz. Schwefelsäure in ein stark abgekühltes Gemisch von 20 Tln. Benzaldehyd, 6 Tln. Aceton und 40 Tln. Eisessig, läßt 6—8 Stdn. in Eiswasser stehen, gießt dann in Wasser und krystallisiert den mit Natronlauge gewaschenen Niederschlag aus Äther um (CLAI., *B.* **14**, 2460). Man versetzt eine Lösung von 200 g Benzaldehyd und 52 g Aceton in 2 Liter 96%igem Alkohol und 800 ccm Wasser mit 360 ccm 10%iger Natronlauge; Ausbeute 75—80% des angewandten Aldehyds an Reinprodukt (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2698 Anm. 4).

Schwach gelbliche Tafeln oder Blättchen (aus Äther). Monoklin (BODEWIG, *B.* **14**, 2461; *A.* **223**, 142). F: 112—112,5° (CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 142). Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation (CLAI., P.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, viel schwerer in Äther und noch schwerer in kaltem Alkohol (CLAI., CLAP., *B.* **14**, 351; CLAI., P.). Absorptionsspektrum in Alkohol: BAKER, *Soc.* **91**, 1491; in Chloroform: STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 94, 100). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2088,3 Cal., bei konstantem Druck: 2090,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 420; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikalisch-Chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 920).

Dibenzalaceton liefert bei der Belichtung in Alkohol eine Verbindung $C_{34}H_{30}O_2$ (S. 504) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **18** I, 218; *B.* **42**, 1388). Färbt sich in Berührung mit Bromdampf orange (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3369). Liefert bei der Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform unter Eiskühlung das Dibromid $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (S. 493) (GROEBEL, *B.* **36**, 1498). Mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform entsteht das Tetrabromid $(C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr)_2CO$ (S. 458) (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2461; CLAI., PONDER, *A.* **223**, 142). Jodzahl: INGLE, *C.* **1904** II, 508. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung bezw. Suspension von Dibenzalaceton entstehen zunächst nebeneinander farbloses beständiges Dibenzalacetonmonohydrochlorid B $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (S. 492) und gelbes unbeständiges Dibenzalacetonmonohydrochlorid A (S. 502) (STRAUS, *B.* **37**, 3280; vgl. THIELE, STRAUS, *B.* **36**, 2375; STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2696). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dibenzalaceton in Äther oder Chloroform bei 0° bis zur Sättigung erhält man [durch weitere Veränderung des Monohydrochlorids A (ST.)] das höchst unbeständige rote Dibenzalacetonbishydrochlorid 2 A (S. 502) (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1473; ST.; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2696). Trockenes Dibenzalaceton verbindet sich mit Chlorwasserstoff bei + 15° (V., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3543; STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 113) und auch bei —20° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284; V., TUBANDT, *B.* **37**, 1647) zu rotem Dibenzalacetonbishydrochlorid 2 A; bei —75° addiert es 4 Mol. HCl (V., T.; ST., H.). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in abgekühlte Lösungen von Dibenzalaceton in CS_2, Petroläther, Benzol oder Äther entsteht zunächst orangefarbenes Dibenzalacetonmonohydrobromid A (S. 503), dann rotes Dibenzalacetonbishydrobromid 2 A (S. 503); bei fortgesetztem Einleiten von Bromwasserstoff wird die Petrolätherlösung schließlich unter Bildung von Dibenzalacetonbishydrobromid 2 B (S. 458) entfärbt, während die Lösungen in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol sich orange färben und Gemische von Hydrobromiden A und B enthalten (V., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3537; vgl. auch ST., *B.* **37**, 3281). Festes Dibenzalaceton färbt sich bei 0° in Bromwasserstoff-Atmosphäre orange bis rot und geht schließlich in farbloses Dibenzalacetonbishydromid 2 B über (V., H.). Dibenzalaceton löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieforangeroter Farbe (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 351; CL., PONDER, *A.* **223**, 142); die farbigen Additionsprodukte des Dibenzalacetons mit H_2SO_4 besitzen die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O + H_2SO_4$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284; VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1481) und $C_{17}H_{14}O + 3H_2SO_4$ (H., v. D.,). Analoge, orangegelbe Lösungen entstehen mit Phosphorsäure und Trichloressigsäure (STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 118). Absorptionsspektrum der Lösungen des Dibenzalacetons in verschiedenen Säuren: ST., H., *A.* **370**, 118; BAKER, *Soc.* **91**, 1491. Basizität des Dibenzalacetons gegen starke Säuren: ST., H., *A.* **370**, 124. Die Konstitution der farbigen salzartigen Additionsprodukte des Dibenzalacetons[1]) entspricht nach der „Carboniumvalenz"-Theorie von BAEYER (*B.* **38**, 582) dem Schema $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C \rightleftharpoons O<^{H}_{Cl}$ oder $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C<^{OH}_{Cl}$; nach STRAUS, CASPARI (*B.* **40**, 2696; vgl. auch ST., *B.* **37**, 3279, 3283) entstehen die farbigen Verbindungen durch Anlagerung an das Carbonyl unter Komplexbildung. VORLÄNDER, TUBANDT (*B.* **37**, 1644; vgl. V., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3528; V., *A.* **341**, 7) nehmen dagegen an, daß die Bindung der Säuremoleküle in erster Linie durch die

---

[1]) Die Diskussion über die Konstitution der halochromen Derivate des Dibenzalacetons ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] fortgesetzt worden; vgl. namentlich: PFEIFFER, *A.* **412**, 275; STRAUS, BLANKENHORN, *A.* **415**, 238; KEHRMANN, EFFRONT, *B.* **54**, 417; HANTZSCH, *B.* **55**, 954; KAUFFMANN, *B.* **55**, 1967; Die Valenzlehre [Stuttgart 1911], S. 472; Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution [Stuttgart 1920], S. 301, 303, 321.

Kohlenstoffdoppelbindungen erfolgt und daß die farblosen und farbigen Additionsverbindungen energetisch verschiedene Molekülverbindungen vorstellen („Additionsisomerie") (vgl. hierzu jedoch HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284; STRAUS, *B.* **37**, 3282; ST., CASPARI, *B.* **40**, 2696; ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 753). Additionelle Verbindungen aus Dibenzalaceton und Metallsalzen s. S. 503. Einw. von PCl_5 auf Dibenzalaceton: BAEYER, VILLIGER, *B.* **34**, 2695; STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 2988; ST., CASPARI, *B.* **40**, 2698 Anm. 4. Läßt man Dibenzalaceton mit Schwefelsäuremonohydrat 1 Monat stehen, so bildet sich Dibenzalacetonmonosulfonsäure $C_{17}H_{14}O_4S$ (Syst. No. 1572) (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* **36**, 1490, 1493). Beim Kochen von Dibenzalaceton mit Kaliumdisulfitlösung entsteht die Verbindung $C_{17}H_{14}O+2KHSO_3+3^1/_2H_2O$ (S. 503) (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4054). Über Produkte, die durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Dibenzalaceton entstehen, s. S. 504. Durch Behandlung von Dibenzalaceton mit alkoh. Ammoniak erhielten RUHEMANN, WATSON (*Soc.* **85**, 1180) eine Verbindung $C_{34}H_{35}N_3$ (S. 504), FROMM, MC KEE (*B.* **41**, 3653) eine Verbindung $C_{34}H_{35}ON_3$ (S. 504). Dibenzalaceton liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung in der Kälte als Hauptprodukt Dibenzalaceton-oxim, neben wenig α- und β-Dibenzalaceton-oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 1938) (MINUNNI, *G.* **27** II, 267; **29** II, 387). Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in der Wärme entsteht als Hauptprodukt α-Dibenzalaceton-oxaminooxim neben wenig β-Dibenzalaceton-oxaminooxim und Dibenzalaceton-oxim (M., *G.* **27** II, 267; M., CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 407).

Dibenzalaceton verbindet sich mit Phenylmercaptan in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat zu ε-Phenylthio-γ oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ und α.ε-Bis-phenylthio-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $[C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2]_2CO$ (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 22); die letzte Verbindung entsteht auch schon bei längerem Stehen einer Lösung von Dibenzalaceton in Phenylmercaptan, schneller beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemenge (POSNER, *B.* **35**, 813). Dibenzalaceton gibt mit Diphenylketen in siedendem Toluol oder beim Zusammenschmelzen mit Diphenylketen-Chinolin im Wasserstoffstrom α.ε-Diphenyl-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien (Bd. V, S. 754) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1496; **42**, 4257). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 25—30° entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{———}CH_2 \\ C_6H_5\cdot C{:}C(O\cdot CO\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2SO_3$ (Syst. No. 754) (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* **36**, 1491; V., v. LIEBIG, *B.* **37**, 1133). Einw. von Oxalylchlorid auf Dibenzalaceton: STAUDINGER, *B.* **42**, 3974; vgl. STRAUS, *A.* **393**, 236. Dibenzalaceton lagert in Gegenwart von Diäthylamin 1 Mol. Acetessigester an unter Bildung des Esters $C_{23}H_{24}O_4$ (Syst. No. 1323) (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 396; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95). Mit p-Toluolsulfinsäure entsteht ε-p-Tolylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 181). Dibenzalaceton vereinigt sich mit Anilin beim Stehen in der Kälte (BERTINI, *G.* **29** II, 24) oder beim Kochen in alkoh. Lösung (FROMM, MC KEE, *B.* **41**, 3656) zu γ-Oxo-ε-anilino-α.ε-diphenyl-α-amylen (Syst. No. 1873). Reagiert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol unter Bildung des Dibenzalaceton-phenylhydrazons (MINUNNI, *G.* **29** II, 398; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1179). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid [β-Phenyl-butyl]-styryl-keton als Hauptprodukt, mit Phenylmagnesiumbromid vorwiegend [β.β-Diphenyl-äthyl]-styryl-keton (KOHLER, *Am.* **38**, 542). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther entsteht ein Gemisch der beiden Isomeren

```
HC——CH—C6H5   C6H5·HC———CH        HC——CH———CO———HC———CH
 N   CH———CO———HC     N     und   N   CH·C6H5   C6H5·HC   N
  `NH´                `NH´          `NH´                  `NH´
```

(AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 233; *G.* **36** II, 55).

Additionelle Verbindungen des Dibenzalacetons.

Dibenzalaceton-monohydrochlorid A $C_{17}H_{14}O+HCl$. *B.* Zur Lösung von 1 g Keton in 50 ccm Äther gießt man 100 ccm rauchende Salzsäure (STRAUS, *B.* **37**, 3289). Gelbe Nadeln. Zerfällt an der Luft rasch in die Komponenten. HCl-gesättigter Äther löst und verwandelt in das rote Bishydrochlorid 2 A, das auch beim Überleiten von Chlorwasserstoff entsteht. — Dibenzalaceton-monohydrochlorid B $C_{17}H_{15}OCl$ s. S. 492. — Dibenzalaceton-bishydrochlorid 2 A $C_{17}H_{14}O+2HCl$. Zur Konstitution vgl. STRAUS, *B.* **37**, 3279; ST., CASPARI, *B.* **40**, 2696. *B.* Aus Dibenzalaceton und Chlorwasserstoff in Chloroform, Petroläther oder Äther (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1473). Beim Leiten von Chlorwasserstoff über trocknes Dibenzalaceton (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284; V., H., *B.* **36**, 3543). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension des Dibenzalaceton-monohydrochlorids B (THIELE, STRAUS, *B.* **36**, 2376) infolge intermediärer Bildung des Monohydrochlorids A (ST., *B.* **37**, 3280). Rotes Krystallpulver. Äußerst unbeständig;

verliert an der Luft sofort HCl (V., M.). Zerfällt beim Aufbewahren im Vakuum (TH., ST.), beim Erwärmen (V., M.) sowie beim Behandeln mit Wasser (V., M.; TH., ST.) quantitativ in Dibenzalaceton und HCl. Liefert mit Brom in CCl_4 Dibenzalacetontetrabromid (TH., ST.). — Dibenzalaceton-monohydrobromid A $C_{17}H_{14}O + HBr$. *B.* Beim Einleiten von HBr in die Benzol- oder Petrolätherlösung von Dibenzalaceton (VORLÄNDER HAYAKAWA, *B.* **36**, 3537). Orangefarbene Nadeln. Färbt sich bei 95° orangerot, ist bei 100° in eine dunkelrote Flüssigkeit verwandelt und zersetzt sich bei etwa 115° unter Gasentwicklung. Gibt mit siedendem Alkohol Dibenzalaceton (V., H.). — Dibenzalaceton-monohydrobromid B $C_{17}H_{15}OBr$ s. S. 493. — Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 A $C_{17}H_{14}O + 2HBr$. *B.* Bei fortgesetztem Einleiten von HBr in die Suspension des Monohydrobromids A in Petroläther (VORLÄNDER, HAYAKAWA, *B.* **36**, 3539). Dunkelroter, äußerst leicht zersetzlicher Niederschlag. Verliert an feuchter Luft 1 Mol. HBr unter Bildung des Monohydrobromids A (V., H.). — Dibenzalaceton-bishydrobromid 2 B $C_{17}H_{16}OBr_2$ s. S. 458. — Dibenzalaceton-hydrojodid. Schwarze Nadeln. Wird von Wasser dissoziiert und entfärbt (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1190). — Verbindung $2C_{17}H_{14}O + HI + 4I$. *B.* Aus Dibenzalaceton, Jod und Jodwasserstoff in Benzol (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 41). Braunschwarzer Niederschlag. Zersetzt sich bei 122—128°. Löslich in heißem Eisessig. — Dibenzalaceton-perchlorat $C_{17}H_{14}O + HClO_4$. *B.* Aus Dibenzalaceton in Äther durch 71 %ige wäßr. Überchlorsäurelösung (HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **42**, 4864). Orangerotes Krystallpulver. Verpufft erst bei hoher Temperatur. Schwer löslich in Eisessig und Äther mit goldgelber Farbe. Absol. Alkohol entfärbt unter Lösung fast vollkommen. Wasser spaltet in die Komponenten. — Dibenzalaceton-sulfat $C_{17}H_{14}O + H_2SO_4$. *B.* Durch Zusatz von konz. Schwefelsäure zu Dibenzalaceton in Essigester unter Kühlung (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1481; HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903 II**, 284). Orangefarbene Krystalle. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (V., M.; H., v. D.). — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{17}H_{14}O + C_2H_2O_2Cl_2$. Hellgelb (HOOG., VAN D., *C.* **1903 II**, 284; STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 111). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{17}H_{14}O + C_2HO_2Cl_3$. Citronengelbe Krystalle. F: 117° (ST., HAER.).

Verbindung mit Kaliumdisulfit $C_{17}H_{14}O + 2KHSO_3 + 3^1/_2H_2O$ („Dibenzalaceton-bishydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Bei 7-stdg. Kochen von Dibenzalaceton mit wäßr. Kaliumdisulfitlösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4054). Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Durch Natronlauge und konz. K_2CO_3-Lösung wird das Keton abgespalten.

$C_{17}H_{14}O + HgCl_2 + HCl$. *B.* Man versetzt die Lösung von 3 g $HgCl_2$ und 1,5 g Dibenzalaceton in 150 ccm Äther mit 50 ccm HCl-gesättigtem Äther und läßt mehrere Stunden stehen (STRAUS, *B.* **37**, 3285). Gelbstichig orangefarbene Nadeln. Verändert sich bei 100°, sintert bei 125—128° stark, schmilzt bei 134°. Wird von NaCl-Lösung zerlegt. Äther, Chloroform, kaltes Benzol verändern nicht. — $C_{17}H_{14}O + 2HgCl_2 + (C_2H_5)_2O$. *B.* Man löst 2,5 g Dibenzalaceton in der heißen Lösung von 3 g Sublimat in 80 ccm Äther (ST.). Gelbe, stark lichtbrechende Prismen. Sintert bei 115—120°, trübt sich bei 130° und zersetzt sich stürmisch gegen 185°. Wird von NaCl-Lösung, von Chloroform und von Benzol zerlegt. — $C_{17}H_{14}O + 2HgCl_2 + HCl + (C_2H_5)_2O$. B. Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über die Verbindung $C_{17}H_{14}O + 2HgCl_2 + (C_2H_5)_2O$ (ST.). Orange. Verfärbt sich gegen 100°. F: 129°. Wird von NaCl-Lösung zerlegt. — $C_{17}H_{14}O + AlBr_3$. *B.* Aus $AlBr_3$ und Dibenzalaceton in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 253). Blutrote Prismen (aus Benzol). Die heiße Benzollösung ist infolge völliger Dissoziation der Verbindung fast farblos und färbt sich erst beim Abkühlen rot. — $C_{17}H_{14}O + SnCl_4 + HCl$. *B.* Aus Dibenzalaceton und $SnCl_4$ in Chloroform (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3669). Zinnoberrote Krystallplatten. — $C_{17}H_{14}O + SnBr_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (R., L.). Hellrote Krystalle. — $C_{17}H_{14}O + SbCl_5 + HCl$. *B.* Aus Dibenzalaceton und $SbCl_5$ in Chloroform (R., L.). Krystalle (aus Äther). — $2C_{17}H_{14}O + FeCl_3 + HCl + H_2O$. *B.* Zur Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Äther gibt man 100 ccm rauchende Salzsäure und gießt die erhaltene Lösung in eine Lösung von 3 g krystallinischem $FeCl_3$ in 150 ccm der gleichen äther.-wäßr. Salzsäure (ST., *B.* **37**, 3290). Blätter von der Farbe des Helianthins. Wird von Alkohol zerlegt. — $C_{17}H_{14}O + FeCl_3$. *B.* Zu einer Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 40 ccm Äther gibt man 20 ccm einer äther. Lösung von $FeCl_3$ (enthaltend 2,5 g) (ST., *B.* **37**, 3286; R., L., *B.* **37**, 3669). Braune Nadeln mit grünem Schimmer. F: 163° (ST.). Wird von Alkohol zerlegt (ST.). — $C_{17}H_{14}O + FeCl_3 + HCl$. *B.* Beim Überleiten von HCl über die Verbindung $C_{17}H_{14}O + FeCl_3$ (ST.). Man übergießt 2 g Dibenzalaceton mit 50 ccm Äther und verwandelt es durch Einleiten von HCl in das rote Bishydrochlorid; darauf fügt man 5 g $FeCl_3$, gelöst in 20 ccm HCl-gesättigtem Äther, hinzu, wodurch Lösung erfolgt; aus der Lösung krystallisiert ein Krystalläther enthaltendes Salz (s. u.), welches bei 6-stdg. Überleiten von HCl ätherfrei wird (ST.). Carminrot. Wird von Alkohol zerlegt. Beim Übergießen mit Äther erfolgt Erwärmung und Aufnahme von Krystalläther. — $C_{17}H_{14}O + FeCl_3 + HCl + (C_2H_5)_2O$. Orangegelbe, blauschimmernde Prismen (ST.). — $2C_{17}H_{14}O + PtCl_4 + 2HCl +$

$2H_2O$. *B.* Zur Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Äther gibt man 100 ccm rauchende Salzsäure und gießt die erhaltene Lösung in überschüssige HCl-gesättigte Platinchloridlösung (ST., *B.* **37**, 3290). Ziegelrote Nadeln; wird von Alkohol zerlegt. — $2C_{17}H_{14}O + PtCl_4 + 2HCl + (C_2H_5)_2O$. *B.* Man sättigt die Lösung von 1 g Dibenzalaceton in 50 ccm Äther mit HCl und fügt, bevor die Ausscheidung des roten Bishydrochlorids beginnt, äther. Platinchlorwasserstoffsäure (1/2 At. Pt auf 1 Mol. $C_{17}H_{14}O$) hinzu (ST., *B.* **37**, 3288). Carminrote Prismen. Wird von Alkohol zerlegt. — $C_{17}H_{14}O + PtCl_4 + 2HCl + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Man sättigt die Lösung von 0,5 g Dibenzalaceton in 25 ccm Äther mit HCl, läßt das Bishydrochlorid krystallisieren und fügt dann äther. Platinchlorwasserstoffsäure (aus 0,9 g Pt) hinzu (ST., *B.* **37**, 3288). Rote Prismen.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Dibenzalaceton.

Verbindung $C_{34}H_{30}O_2$. *B.* Bei Belichtung von Dibenzalaceton in Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **18** I, 218; *B.* **42**, 1388). — Weißes Pulver (aus Äther durch Petroläther). F: 125—135°.

Verbindung $C_{34}H_{35}N_3$. *B.* Aus Dibenzalaceton bei 2-wöchigem Stehen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (RUHEMANN WATSON, *Soc.* **85**, 1180). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{35}ON_3$. *B.* Man leitet in eine Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol NH_3 bis zur Lösung ein und gießt in Wasser (FROMM, MC KEE, *B.* **41**, 3653). — Amorph, gelbbraun (aus Benzol + Ligroin). Zersetzungspunkt: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Gibt beim Behandeln der äther. Lösung mit HCl die Verbindung $C_{34}H_{32}ON_2$.

Verbindung $C_{34}H_{32}ON_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{34}H_{35}ON_3$ in Äther mit Chlorwasserstoff (F., MC K., *B.* **41**, 3654). — Rotbraunes amorphes Pulver (aus Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 137°. — $C_{34}H_{32}ON_2 + 2HCl$. Braun, amorph. Zersetzt sich bei 185°. Schwer löslich.

Verbindung $C_{34}H_{32}OS_3$. *B.* Man leitet in eine Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol H_2S bis zur Sättigung, gibt 1 ccm starkes alkoh. Ammoniak zu und leitet einen großen Überschuß von H_2S ein (F., MC. K., *B.* **41**, 3658). — Weißes, amorphes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt zwischen 110° und 127° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{34}H_{34}O_2S_3$. *B.* Man leitet in die alkoh. Suspension von Dibenzalaceton Chlorwasserstoff unter Kühlung und behandelt die entstandene Lösung mit H_2S (F., MC K., *B.* **41**, 3660). — Braun, amorph. Zersetzt sich bei 150°.

Verbindung $C_{34}H_{32}S_5$. *B.* Man leitet in eine alkoh. Suspension von Dibenzalaceton H_2S bis zur Sättigung, gibt etwas alkoh. Ammoniak hinzu, leitet dann einen großen Überschuß von H_2S ein, behandelt ohne Rücksicht auf die Ausscheidung zunächst mit Ammoniakgas bis zur Sättigung und schließlich mit H_2S (F., MC K., *B.* **41**, 3659). — Farblose Nadeln (aus siedendem Gemisch von Benzol und Alkohol). F: 201°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Benzol die Verbindung $C_{34}H_{32}O_7S_4$ vom Zersetzungspunkt 160—161° und die Verbindung $C_{34}H_{32}O_6S_4$ vom Zersetzungspunkt 130°.

Verbindung $C_{51}H_{50}S_4$. *B.* Man leitet in die Suspension von Dibenzalaceton in Alkohol so lange HCl, bis die Suspension rot zu werden beginnt und behandelt dann mit H_2S (F., MC K., *B.* **41**, 3660). — F: 99—100°.

Verbindung $C_{34}H_{34}N_2S_2$. *B.* Man leitet in eine alkoh. Suspension von Dibenzalaceton NH_3 bis zur klaren Lösung, dann unter Kühlung H_2S (F., MC K., *B.* **41**, 3657). — Gelblichweißer Niederschlag. Geht beim wiederholten Umlösen in Äther + Alkohol oder beim Behandeln der äther. Lösung mit verd. Salzsäure in die Verbindung $C_{34}H_{34}ON_2S$ über.

Verbindung $C_{34}H_{34}ON_2S$. *B.* Aus der Verbindung $C_{34}H_{34}N_2S_2$ bei wiederholtem Umlösen in Äther + Alkohol oder beim Behandeln der äther. Lösung mit verd. Salzsäure (F., MC K., *B.* **41**, 3657). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 103°, verliert bei 119° H_2S und NH_3. — $C_{34}H_{34}ON_2S + 2HCl$. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Funktionelle Derivate des Dibenzalacetons.

Distyrylchlorcarbinol $C_{17}H_{15}OCl = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2CCl \cdot OH$ [1]. *B.* Man schüttelt Distyryldichlormethan (Bd. V, S. 680) mit feuchtem Ag_2O, das mit Infusorienerde verrieben ist (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2698). Aus Distyrylchlorbrommethan (Bd. V, S. 681) mit Wasser oder Ag_2O (ST., *A.* **370**, 355). — Nadeln (aus warmem Benzol oder aus CS_2 durch Petroläther). F: 56° (ST., C.). Leicht löslich, außer in Petroläther (ST., C.). — Zersetzt sich

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*A.* **393**, 251) beweist STRAUS für diese Verbindung die Formel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CCl:CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

bei längerem Aufbewahren (St., C.). Geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in seine Anhydride $C_{34}H_{28}OCl_2$ (s. u.) über (St., C.). Gibt mit HCl oder Acetylchlorid in Benzollösung Distyryldichlormethan (St., C.). Mit HBr in Benzollösung in Gegenwart von $CaBr_2$ entsteht Distyrylchlorbrommethan (St., *A.* **370**, 347). Beim Erwärmen mit schwacher alkoh. Salzsäure oder mit Eisessig entsteht Dibenzalaceton (St., C.). Distyrylchlorcarbinol löst sich in konz. Schwefelsäure oder flüssigem SO_2 mit blauvioletter Farbe und rotvioletter Fluorescenz (St., C.).

Methyläther des Distyrylchlorcarbinols $C_{18}H_{17}OCl = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2CCl \cdot O \cdot CH_3$ [1]. *B.* Aus Distyryldichlormethan (Bd. V, S. 680) und Natriummethylat (Straus, Ecker, *B.* **39**, 2995). Aus Distyrylchlorbrommethan und Methylalkohol (St., *A.* **370**, 354). Aus Distyrylchlorcarbinol und Methylalkohol (St., Caspari, *B.* **40**, 2703). — Blättchen oder Nadeln (aus warmem Methylalkohol). F: 54—55° (St., C.). Leicht löslich außer in Petroläther und kaltem Alkohol (St., C.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (St., C.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (St., C.). Die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist farblos (St., E.). Gibt beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Erwärmen mit Eisessig Dibenzalaceton (St., C.). Liefert beim Einleiten von HCl in die Benzollösung Distyryldichlormethan und Dibenzalaceton (St., C.).

Bei 147° sich zersetzendes Anhydrid des Distyrylchlorcarbinols $C_{34}H_{28}OCl_2 = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2CCl \cdot O \cdot CCl(CH:CH \cdot C_6H_5)_2$ [1]. *B.* Neben dem Isomeren vom Zersetzungspunkt 167—169° beim Erhitzen des Distyrylchlorcarbinols im Vakuum auf 60° oder unter gewöhnlichem Druck auf 70—75° (Straus, Caspari, *B.* **40**, 2691, 2701). Wurde neben dem Isomeren (infolge spontaner Zersetzung des Distyrylchlorcarbinols) beim Schütteln der äther. Lösung von Distyryldichlormethan mit Wasser erhalten (St., Ecker, *B.* **39**, 2996; vgl. St., C., *B.* **40**, 2691, 2706). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). Zersetzt sich bei 147° stürmisch (St., E.). Konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe und braunroter Fluorescenz (St., E.). — Beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung $C_{35}H_{29}OCl$ [gelbliche Krystalle (aus Essigester); F: 159—161°] (Straus, Ecker, *B.* **39**, 2997).

Bei 167—169° sich zersetzendes Anhydrid des Distyrylchlorcarbinols $C_{34}H_{28}OCl_2 = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2 \cdot CCl \cdot O \cdot CCl(CH:CH \cdot C_6H_5)_2$ [1]. *B.* s. bei dem Anhydrid vom Zersetzungspunkt 147°. — Nädelchen (aus Benzol-Petroläther). — Zersetzt sich bei 167—169°; konz. Schwefelsäure löst mit grüner Farbe und braunroter Fluorescenz (St., E., *B.* **39**, 2997).

Acetat des Distyrylchlorcarbinols $C_{19}H_{17}O_2Cl = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2CCl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Distyryldichlormethans mit Eisessig (Straus, Ecker, *B.* **39**, 2994; St., Ackermann, *B.* **42**, 1807, 1816). — Farbloses Öl.

Oxim des Dibenzalacetons, Dibenzalacetoxim $C_{17}H_{15}ON = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2C:N \cdot OH$. *B.* Entsteht neben wenig α- und β-Dibenzalaceton-oxaminooxim $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 1938), wenn man ein Gemisch von 5 g Dibenzalaceton und 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Alkohol unter wiederholtem Durchschütteln 20 Tage sich selbst überläßt (Minunni, *G.* **27** II, 268; **29** II, 394). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 142—144° (M., *G.* **29** II, 394). Leicht löslich in siedendem Benzol und in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig (M., *G.* **27** II, 269). — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 5-Phenyl-3-styryl-isoxazolin (Syst. No. 4200) isomerisiert (M., *G.* **29** II, 399). Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des Dibenzalacetons (M., *G.* **29** II, 397).

Acetat des Dibenzalacetoxims $C_{19}H_{17}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH:CH)_2C:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von Dibenzalacetoxim (s. o.) mit überschüssigem Acetanhydrid im siedenden Wasserbade (Minunni, *G.* **29** II, 395). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°.

Substitutionsprodukte des Dibenzalacetons.

Bis-[3-chlor-benzal]-aceton, 3.3'-Dichlor-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-benzaldehyd mit Acetondicarbonsäure und Erwärmen der entstandenen Säure auf dem Wasserbade (Petrenko-Kritschenko, *B.* **31**, 1512; *J. pr.* [2] **60**, 156). Aus 3-Chlor-benzaldehyd und Aceton in wäßr.-alkoh. Lösung bei Zusatz von Alkali (P.-K.). — Gelbe Krystalle. F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Bis-[4-chlor-benzal]-aceton, 4.4'-Dichlor-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Aceton in Alkohol durch 10%ige Natronlauge (Straus, Ecker, *B.* **39**, 2997). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 193° (St., E.).

---

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 504.

Schwer löslich in Alkohol (ST., CASPARI, *B.* **40**, 2706). Sehr wenig löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit schwach gelber Farbe (ST., E.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, läuft rotorange ab und fluoresciert rötlich; die Eisessiglösung wird mit H_2SO_4 tiefgelb (ST., E.). — Gibt mit Diphenylketen in siedendem Toluol oder beim Zusammenschmelzen mit Diphenylketen-Chinolin α.ε-Bis-[4-chlor-phenyl]-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien (Bd. V, S. 754) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1499).

Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinol $C_{17}H_{13}OCl_3 = (C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2CCl \cdot OH$[1]. *B.* Aus Bis-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (Bd. V, S. 681) und feuchtem Ag_2O (das mit Infusorienerde verrieben worden ist) in Äther (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2705). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 101—102° (unter Gelbfärbung und Gasentwicklung). Hält hartnäckig Benzol zurück. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in flüssigem SO_2 mit indigoblauer Farbe und blutroter Fluorescenz. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in zwei Anhydride $C_{34}H_{24}OCl_6$ (s. u.) über. Gibt in Benzollösung beim Einleiten von HCl oder bei Zugabe von Acetylchlorid Bis-[4-chlor-styryl]-dichlormethan. Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder mit Eisessig Bis-[4-chlor-benzal]-aceton. Geht bei der Einw. von Methylalkohol langsam in der Kälte, glatt beim Kochen in den Methyläther über.

Methyläther des Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinols $C_{18}H_{15}OCl_3 = (C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2 \cdot CCl \cdot O \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus Bis-[4-chlor-styryl]-dichlormethan in wenig Benzol mit Natriummethylat (STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 3000). Beim Kochen von Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinol mit Methylalkohol (ST., CASPARI, *B.* **40**, 2707). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 94° (ST., C.), 95—96,5° (ST., E.). — Wird von Aluminiumamalgam in Äther, sowie von Zinkstaub in Methylalkohol nicht verändert; beim Kochen mit Eisessig und verkupfertem Zinkstaub entsteht ein farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 100,5—102° (ST., E.). Durch Mineralsäuren (z. B. methylalkoh. Salzsäure) wird Bis-[4-chlor-benzal]-aceton erzeugt (ST., E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit derselben Farbe wie Bis-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (ST., E.). Stimmt mit diesem auch in der Farbenreaktion gegen $SnCl_4$ in Nitrobenzol überein (ST., E.). Wird von flüssigem SO_2 unzersetzt gelöst; die Lösung ist farblos (ST., E.).

Bei 168—169° schmelzendes Anhydrid des Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinols $C_{34}H_{24}OCl_6 = [(C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2CCl]_2O$. *B.* Beim Erhitzen des Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinols über seinen Schmelzpunkt oder durch Einw. von Wasser auf die äther. Lösung von Bis-[4-chlor-styryl]-dichlormethan (infolge spontaner Zersetzung von primär entstandenem Carbinol), neben dem bei 161° schmelzenden Anhydrid (STRAUS, CASPARI, *B.* **40**, 2707). — Nadeln. F: 168—169° (Zers.).

Bei 161° schmelzendes Anhydrid des Bis-[4-chlor-styryl]-chlorcarbinols $C_{34}H_{24}OCl_6 = [(C_6H_4Cl \cdot CH:CH)_2CCl]_2O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen. F: 161° (Zers.) (ST., C., *B.* **40**, 2708).

Bis-[4-jod-benzal]-aceton, 4.4'-Dijod-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}OI_2 = (C_6H_4I \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus 4-Jod-benzaldehyd und Aceton in Alkohol durch 10%ige Natronlauge (STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 3001). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin). F: 254—255°. Unlöslich in gewöhnlichen Mitteln, löslich in Xylol, Nitrobenzol und Anisol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig rot und läuft blaurot ab. Die Lösung in Eisessig ist gelb und wird mit konz. Schwefelsäure rein orange.

Bis-[3-nitro-benzal]-aceton, 3.3'-Dinitro-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}O_5N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Man übergießt 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure mit Essigsäure, sättigt mit HCl und läßt über Nacht stehen (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **31**, 1512; *J. pr.* [2] **60**, 152). Aus 5 Tln. 3-Nitro-benzaldehyd und 1 Tl. Aceton in wäßr.-alkoh. Lösung durch Alkali (P.-K.). — Krystalle (aus Acetanhydrid). Schwer löslich, außer in Acetanhydrid. F: 237°.

Bis-[4-nitro-benzal]-aceton, 4.4'-Dinitro-dibenzalaceton $C_{17}H_{12}O_5N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Durch Erhitzen der Dicarbonsäure, welche durch Kondensation von Acetondicarbonsäure mit 4-Nitro-benzaldehyd in Essigsäure durch HCl entsteht, auf dem Wasserbade (P.-KR., *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] **60**, 154). Durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zur wäßr.-alkoh. Lösung von 1 Tl. Aceton und 5 Tln. 4-Nitro-benzaldehyd (P.-KR.). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 248°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäureanhydrid, sonst schwer löslich.

---

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 504.

Bis-[5-chlor-2-nitro-benzal]-aceton, 5.5'-Dichlor-2.2'-dinitro-dibenzalaceton $C_{17}H_{10}O_5N_2Cl_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd, Aceton und Natronlauge, neben $\alpha.\varepsilon$-Dioxy-γ-oxo-$\alpha.\varepsilon$-bis-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-pentan $C_{17}H_{14}O_7N_2Cl_2$ und α-Oxy-γ-oxo-α-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-butan (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 143). Entsteht auch bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Oxyketons $C_{17}H_{14}O_7N_2Cl_2$ mit Essigsäureanhydrid (EICH., EIN.). — Goldglänzende Nadeln. F: 205—206°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Chloroform, löslich in heißem Benzol, Eisessig und Essigester.

3. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O = \begin{matrix} H_2C-C(C_6H_5) \\ OC-\!\!-\!\!-CH_2 \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Japp. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Anhydroacetonbenzil $\begin{matrix} H_2C-C(OH)(C_6H_5) \\ OC-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CH \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$ mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 422). Besser durch 4-stdg. Kochen von 40 g Anhydroacetonbenzil mit 160 g Eisessig, 9 g rotem Phosphor und 4—5 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (J., LANDER, *Soc.* **71**, 131). Aus Anhydroacetonbenzilcarbonsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot HC-C(OH)(C_6H_5) \\ OC-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CH \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$ durch kurzes Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (J., L., *Soc.* **71**, 141). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 110° (J., B.). Kp_{18-20}: 250—260° (J., L.). — Gibt durch Oxydation mit Natriumhypobromit Diphenylmaleinsäure (Syst. No. 994) (J., L., *Soc.* **71**, 132). Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von 1.2.3.5-Tetrabrom-1.2-diphenyl-cyclopentanon-(4) (J., MAITLAND, *Soc.* **85**, 1479).

b) Präparat von Lippmann, Fritsch („Stilbenaceton"). Konstitution nach JAPP (Privatmitteilung) fraglich. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Aceton, 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Zinkchlorid bei 140° (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1626). — Gelbbraune krystallinische Flocken. Erweicht bei 167°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, CS_2, Benzol und Essigsäure, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Verliert bei höherer Temperatur Wasser unter Bildung von „Tristilbenacetonanhydrid" $C_{51}H_{38}O$ (S. 552). Addiert 2 At.-Gew. Brom.

5. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O$.

1. ***ε-Oxo-β-methyl-α.ε-diphenyl-α.γ-pentadien, β-Methyl-α-phenyl-δ-benzoyl-α.γ-butadien, γ-Methyl-[cinnamalacetophenon]*** $C_{18}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Methyl-zimtaldehyd und Acetophenon in alkal. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1938). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 81°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

Oxim $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **32**, 1938). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der trocknen Destillation 3-Methyl-2.6-diphenyl-pyridin.

2. ***ε-Oxo-ε-phenyl-α-p-tolyl-α.γ-pentadien, α-p-Tolyl-δ-benzoyl-α.γ-butadien, ω-[4-Methyl-cinnamal]-acetophenon*** $C_{18}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zufügen von 5 g 10%iger Natronlauge zu einer Lösung von 12 g p-Methylzimtaldehyd und 10 g Acetophenon in 80 g Alkohol (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 851). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 100°.

Oxim $C_{18}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129° (SCH., W., *B.* **36**, 851). — Gibt beim Destillieren 2-Phenyl-6-p-tolyl-pyridin.

3. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-p-tolyl-α.γ-pentadien, α-Phenyl-δ-p-toluyl-α.γ-butadien, 4-Methyl-ω-cinnamal-acetophenon*** $C_{18}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Zufügen von 20 g 10%iger Natronlauge zu einer Lösung von je 50 g Zimtaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton in 150 g Alkohol (SCH., W., *B.* **36**, 846). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure tiefrot.

Oxim $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schuppen. F: 170°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (SCH., W., *B.* **36**, 847). — Liefert beim Destillieren 2-Phenyl-6-p-tolyl-pyridin (SCH., W.).

4. ***1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{18}H_{16}O = HC \begin{matrix} < C(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ < CO-\!\!-\!\!-CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester

(Syst. No. 1301) mit verd. Salzsäure auf 160° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 59). Durch Kochen der α-Form des Benzal-bis-benzoylacetons $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)]_2CH\cdot C_6H_5$ mit verd. Kalilauge (KNOEVENAGEL, ESLER, *B.* **36**, 2133). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70—72° (KN., SCH.), 82—83° (KN., E.), 83° (KOHLER, *Am.* **37**, 386). Leicht löslich in Chloroform, Benzol (KN., SCH.), Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin (KN., E.). — Wird durch Phenylmagnesiumbromid in 1.3.5-Triphenyl-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 734) übergeführt (Ko.). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid führt zu 1-Äthyl-1.3-diphenyl-cyclohexanon-(5), 1-Äthyliden-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2) und zu einer Verbindung $C_{38}H_{38}O_2$ [Nadeln (aus Chloroform); F: 256°] (Ko.).

1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-oxim-(5) $C_{18}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_6H_6{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 163°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (KOHLER, *Am.* **37**, 386).

5. ***1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)*** $C_{18}H_{16}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3) \\ \Vert \\ C_6H_5\cdot C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus α- oder β-Methyl-anhydroacetonbenzil (Syst. No. 754) durch 5 Minuten langes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1032). — Schwach gelbe Prismen oder Platten (aus Ligroin). F: 77—78°. Kp_{12}: ca. 200°.

6. ***1-Oxo-2-[γ-phenyl-α-propenyl]-hydrinden, 2-[2³-Phenyl-propen-(2¹)-yl]-indanon-(1), 2-[γ-Phenyl-α-propenyl]-hydrindon-(1)*** $C_{18}H_{16}O = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

2-[α-Chlor-γ-phenyl-α-propenyl]-hydrindon-(1) (?) $C_{18}H_{15}OCl = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot CCl{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht neben α-Hydrindon beim Behandeln eines Gemenges von 25 g β-Phenyl-propionsäure-chlorid und 40 g Ligroin (Kp: 60—70°) mit 25 g $AlCl_3$, unter zeitweiligem Erwärmen im Laufe von $^1/_2$ Stde.; bei der Destillation des Rohproduktes mit Wasser geht erst α-Hydrindon und dann das Keton $C_{18}H_{15}OCl$ über (KIPPING, *Soc.* **65**, 486). — Tafeln (aus Ligroin + wenig Essigester). F: 81—82°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Phthalsäure.

Oxim $C_{18}H_{16}ONCl = C_{18}H_{15}Cl{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin + Essigester). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 163—164° (KIPPING, *Soc.* **65**, 488). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Essigester (K.).

6. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O$.

1. ***ε-Oxo-α.ε-di-p-tolyl-α.γ-pentadien, α-p-Tolyl-δ-p-toluyl-α.γ-butadien, 4-Methyl-ω-[4-methyl-cinnamal]-acetophenon*** $C_{19}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-zimtaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton in alkoh.-alkal. Lösung (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 852). — Gelbe Nadeln. F: 123—124°.

Oxim $C_{19}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 178° (SCH., W.). — Liefert beim Destillieren 2.6-Di-p-tolyl-pyridin (SCH., W.).

2. ***γ-Oxo-α.ε-di-p-tolyl-α.δ-pentadien, Bis-[4-methyl-benzyliden]-aceton, Bis-[4-methyl-benzal]-aceton, Di-p-xylyliden-aceton*** $C_{19}H_{18}O = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Aus 4-Methyl-benzalaceton und p-Toluylaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali (GATTERMANN, *A.* **347**, 363). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Liefert ein rotes Bishydrochlorid, das durch Wasser zersetzt wird.

3. ***1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen*** $C_{19}H_{18}O = C_6H_5\cdot C_6H_8\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.ε-Dibenzoyl-pentan durch P_2O_5 (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°.

4. ***1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5)*** $C_{19}H_{18}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C(CH_3) \\ | \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$ *B.* Aus Diäthylketon und Benzaldehyd in Gegenwart von Alkohol und wäßr. Kalilauge neben 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1484). Durch Schütteln von 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron mit alkoh. Kalilauge (J., M., *Soc.* **85**, 1483). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. — Wird durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) umgelagert. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5). Reagiert mit Brom unter Bildung von 1.2-Dibrom-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5).

Oxim $C_{19}H_{19}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)_2C_5H_2:N\cdot OH$. Nadeln (aus Petroläther). Erweicht bei 115°, schmilzt bei 121,5° (J., M., *Soc.* **85**, 1486).

5. ***1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)*** $C_{19}H_{18}O$ = $C_6H_5\cdot C-CH(CH_3)$ / $C_6H_5\cdot C-CH(CH_3)$ >CO. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron durch mehrwöchiges Stehenlassen mit einer Lösung von HBr in Eisessig oder durch 2-stdg. Einleiten von HCl in die siedende Eisessiglösung und 4-tägiges Stehenlassen der erhaltenen Flüssigkeit (Vorländer, Wilcke, *B.* **31**, 1886). Entsteht auch beim Kochen von 3.5-Dimethyl-2.6-diphenyl-tetrahydro-γ-pyron mit rauchender Jodwasserstoffsäure, neben 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) (Japp, Maitland, *Soc.* **85**, 1481). Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(5) und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade (J., Mai., *Soc.* **85**, 1487). Aus α.β-Dimethyl-anhydroacetonbenzil (Syst. No. 754) durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (J., Mai., *Soc.* **85**, 1477). Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) (Syst. No. 803) bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (J., Michie, *Soc.* **83**, 301). — Tafeln oder Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 122° (V., W.; J., Mi.; J., Mai.). D^{15}: 1,1775 (J., Mai.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und CS_2, kaum löslich in Petroläther (V., W.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure eine Säure $C_{17}H_{14}O_3$ (?) (Vorländer, *A.* **341**, 49). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) reduziert (J., Mai., *Soc.* **85**, 1481). Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von 1.2.3.4-Tetrabrom-1.4-dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) (J., Mai., *Soc.* **85**, 1478).

Säure $C_{17}H_{14}O_3$ (?). *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) durch Oxydation mit Chromsäure und H_2SO_4 in Eisessig (Vorländer, *A.* **341**, 49). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (unkorr.). Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe. — $AgC_{17}H_{13}O_3$. In Wasser schwer löslich.

Methylester $C_{18}H_{16}O_3$. F: 73° (Vorländer, *A.* **341**, 51).

Äthylester $C_{19}H_{18}O_3$. F: 118—120° (Vorländer, *A.* **341**, 51).

1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-oxim-(5) $C_{19}H_{19}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)_2C_5H_2:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (Vorländer, Wilcke, *B.* **31**, 1888). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157—159°.

6. ***10-Oxo-9-isoamyliden-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Isoamyliden-anthron-(9), ms-Isoamyliden-anthron*** $C_{19}H_{18}O = C_6H_4<^{C(:C_5H_{10})}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Isoamyloxanthranol in konz. Schwefelsäure (Liebermann, *A.* **212**, 93). — Gelbe Nadeln. F: 71—72°. Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroin. — Leicht zersetzlich. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 glatt Anthrachinon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert 10-Brom-10-[α-brom-isoamyl]-anthron-(9) (S. 497).

7. **1-Methyl-3.4-diphenyl-2-äthylon-cyclopenten-(1)** $C_{20}H_{20}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Harries, Hübner, *A.* **296**, 301. — *B.* Man trägt unter Kühlung 3 g alkoholfreies Natriumäthylat in die Lösung von 2 g β.η-Dioxo-δ.ε-diphenyl-octan in 800 ccm absol. Alkohol ein (Harries, Eschenbach, *B.* **29**, 386). — Tafeln (aus Alkohol). F: 87°; Kp: 330—335°; $Kp_{8,5}$: 214—215°; 1 g löst sich in 2½ ccm heißem Alkohol (H., E.). — Mit CrO_3 in Eisessig entsteht Benzoesäure (H., E.).

$C_6H_5\cdot HC\cdot C(CO\cdot CH_3)$ / $C_6H_5\cdot HC$———CH_2 >C·CH_3

8. **10-Oxo-9-benzyl-anthracen-oktahydrid, ms-Benzyl-hexahydroanthron** $C_{21}H_{22}O$ = $C_6H_{10}<^{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}_{CO}>C_6H_4$.

9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-benzyl]-anthracen-oktahydrid, ms-Brom-ms-[α-brom-benzyl]-hexahydroanthron $C_{21}H_{20}OBr_2 = C_6H_{10}<^{CBr(CHBr\cdot C_6H_5)}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von ms-Benzyliden-hexahydroanthron (S. 517) und Brom in CS_2 (Godchot, *Bl.* [4] **1**, 124; *A. ch.* [8] **12**, 513). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb.

9. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{26}O$.

1. ***γ-Oxo-α.ε-bis-[4-isopropyl-phenyl]-α.δ-pentadien, γ-Oxo-α.ε-dicumyl-α.δ-pentadien, Dicuminylidenaceton, Dicuminalaceton*** $C_{23}H_{26}O = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen eines Gemenges aus 20 Tln. Cuminol, 4 Tln.

Aceton, 300 Tln. Wasser, 250 Tln. Alkohol und 20 Tln. 10%iger Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* **223**, 148). Aus 20 Tln. Cuminol, 4 Tln. Aceton, 40 Tln. Eisessig und 30 Tln. Schwefelsäure bei 0° (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1885**, No. 7, S. 30). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106° bis 107° (CL., P.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther (W.). Absorptionsspektrum: STOBBE, *A.* **370**, 94; ST., HAERTEL, *A.* **370**, 101. — Addiert bei +15° $1^1/_2$ Mol.-Gew. HCl zu einer braunroten Verbindung, bei —75° 5 Mol.-Gew. HCl (ST., H., *A.* **370**, 113). Dicuminalaceton löst sich in konz. Schwefelsäure (CL., P.) sowie in Dichloressigsäure und Trichloressigsäure (ST., H.) mit orangeroter Farbe, in Chloressigsäure und in Ameisensäure (ST., H.) mit citronengelber Farbe. Absorptionsspektrum der Lösungen in verschiedenen Säuren: ST., H., *A.* **370**, 118. Basizität gegen starke Säuren: ST., H., *A.* **370**, 124.

Verbindung mit schwefliger Säure $C_{23}H_{30}O_7S_2$ („Dicuminalaceton-bishydrosulfonsäure"). *B.* Das Kaliumsalz bildet sich bei 20-stdg. Kochen des Ketons mit Kaliumdisulfitlösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4056). — $K_2C_{23}H_{28}O_7S_2$. Krystallisiert aus verd. Alkohol mit $3H_2O$; einmal wurden auch Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ erhalten. Leicht löslich in Wasser. Konz. K_2CO_3-Lösung scheidet langsam, Natronlauge sehr schnell das Keton ab. — $BaC_{23}H_{28}O_7S_2 + 3H_2O$.

2. ***1.2-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(4) (?), 1.2-Di-p-cumyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (?)*** $C_{23}H_{26}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C—CH_2$ / $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C—CH_2$ $>CO$ (?). *B.* Aus 5 g Cuminol, 1 g Aceton und 2 g $ZnCl_2$ bei 140° (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1628). — Hellgelbe Kryställchen (aus 1 Tl. Chloroform und 10 Tln. Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Essigester, schwer in Alkohol.

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzhydryl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzhydryl-campher, Diphenylcamphomethan*** $C_{23}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH\cdot CH(C_6H_5)_2$

a) Diphenylcamphomethan vom Schmelzpunkt 106—107°. *B.* Aus Benzylidencampher und Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 975). Durch Reduktion von 3-Diphenylmethylen-campher mit Natriumamalgam in saurer alkoh. Lösung (H., B., *C. r.* **142**, 975; *C. r.* **146**, 718). — Krystalle. F: 106—107° (H., B., *C. r.* **142**, 975). Mol.-Refr. in Toluol: H., B., *C. r.* **146**, 721. Rechtsdrehend (H., B., *C. r.* **142**, 975). — Geht beim Kochen mit alkoh. Kali oder Erhitzen mit Natriumamid in Toluol in das Isomere vom Schmelzpunkt 136—137° über (H., B., *C. r.* **146**, 718).

b) Diphenylcamphomethan vom Schmelzpunkt 136—137°. *B.* Durch Reduktion von 3-Diphenylmethylen-campher mit Natriumamalgam in heißer alkal. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **146**, 718). Durch Erhitzen des Isomeren vom Schmelzpunkt 106—107° mit Natriumamid in Toluol oder Kochen mit alkoh. Kalilauge (H., B.). Durch Verseifung des Benzoates der Enolform $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH\cdot CH(C_6H_5)_2\end{matrix}$ (Syst. No. 900) (H., B.). — F: 136—137°. Mol.-Refr. in Toluol: H., B.

10. 1.7.7-Trimethyl-3-[α.β-diphenyl-äthyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[α.β-Diphenyl-äthyl]-campher, Phenylbenzylcamphomethan $C_{24}H_{28}O$ = $H_2C—C(CH_3)—CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidencampher und Benzylmagnesiumchlorid in äther. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 974). — Dickes Öl. Kp_{10}: 230°. $[\alpha]_D$ (in absol. alkoh. Lösung): +90° 49′.

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O$.

1. ***α-Benzoyl-naphthalin, Phenyl-α-naphthyl-keton*** $C_{17}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von α-Benzyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (VINCENT, ROUX, *Bl.* [2] **40**, 165; ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 329). Aus Phenyl-α-naphthyl-carbinol beim Erhitzen mit P_2O_5 für sich oder in Gegenwart von Benzol auf 120° (LEHNE, *B.* **13**, 360). Durch Destillation von 4-Benzoyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) mit Kalk (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 98). Beim 12-stdg. Erhitzen von α-Naphthoesäure mit Benzol und P_2O_5 auf ca. 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 542). Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid in Äther

beim Kochen unter Rückfluß (ACREE, *B.* **37**, 628). — Neben Phenyl-β-naphthyl-keton beim Erhitzen von Benzoesäure mit Naphthalin und P_2O_5 auf 200—220° (Ko., MERZ, *B.* **6**, 541). Neben Phenyl-β-naphthyl-keton beim Eintragen von Zink in ein siedendes Gemenge von Benzoylchlorid und Naphthalin (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1238, 1240), oder beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Naphthalin und $ZnCl_2$ auf 125° (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 338), sowie aus Benzoylchlorid und Naphthalin in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 150° (ROUX; vgl. ROSPENDOWSKI, *C. r.* **102**, 872) oder in CS_2-Lösung (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 503; MONTAGNE, *R.* **26**, 281; PERRIER, CAILLE, *C. r.* **146**, 769; *Bl.* [4] **3**, 654). — Man trennt die beiden Phenylnaphthylketone, indem man ihr Gemisch mit Pikrinsäure in Benzol behandelt; hierbei scheidet sich das Pikrat des Phenyl-β-naphthyl-ketons aus, während das Phenyl-α-naphthyl-keton gelöst bleibt (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 71). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (ROUX, *A. ch.* [6] **12**, 340 Anm.; MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 216; JAEGER, *R.* **26**, 283). F: 75,5° (K., MERZ). Kp: 385° (SCHWEITZER, *A.* **264**, 196); Kp_{12}: 225°; Kp_{764}: 386° (Mo., *R.* **26**, 283). Löslich in 41 Tln. absol. Alkohol bei 12° (K., MERZ). Ist diamagnetisch (CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 916). — Wird von CrO_3 in siedender Essigsäure zu 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) oxydiert (KEGEL, *A.* **247**, 182). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung wird Benzophenondicarbonsäure-(2.3) erhalten (ROSP.). Die Oxydation mit $KMnO_4$ liefert Benzoesäure neben Spuren von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.3) (ELBS, STEINIKE, *B.* **19**, 1965). Phenyl-α-naphthyl-keton wird durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung (LEHNE; CAILLE), durch Zinkstaub und Alkali (ELBS) oder durch siedendes alkoh. Kali (Mo., *R.* **27**, 359) zu Phenyl-α-naphthylcarbinol reduziert. Mit Zink und alkoh. Salzsäure erhält man Phenyl-di-α-naphthyl-benzoylmethan (S. 551) (ELBS, ST.; ELBS). Bei der elektrolytischen Reduktion des Benzoyl-α-naphthyl-ketons an einer Bleikathode entsteht in alkal. Lösung Phenyl-α-naphthyl-carbinol, in saurer Lösung in mäßiger Ausbeute Phenyl-di-α-naphthyl-benzoyl-methan (ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785, 788). Bei der Einw. von Brom auf Phenyl-α-naphthyl-keton in Chloroform (ROSP.) oder in CS_2 im Sonnenlicht (ELBS, ST.; ELBS) entsteht Brom-[phenyl-α-naphthylketon] (s. u.). Phenyl-α-naphthyl-keton zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° in Naphthalin und Benzoesäure (G., MERZ, *B.* **6**, 1246). Gibt beim Erhitzen mit einer einige Tropfen Wasser enthaltenden Schwefelsäure auf 150° Benzoesäure und Naphthalin-sulfonsäure-(2) (ELBS, ST.; ELBS). Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Benzol hauptsächlich die Verbindung $C_{10}H_7\cdot C(O\cdot Na)(NH_2)C_6H_5$ (s. u.); daneben entstehen sehr wenig Benzamid und Naphthalin (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 136). — Wird durch konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt (CAILLE).

Verbindung $C_{17}H_{14}ONNa = C_6H_5\cdot C(ONa)(NH_2)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Phenyl-α-naphthyl-keton mit Natriumamid in Benzol (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 137). — Wird durch Wasser quantitativ in Phenyl-α-naphthyl-keton, NH_3 und NaOH zersetzt.

Oxime $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_{10}H_7$ [1].

a) Präparat von Kegel. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei 100—110° (KEGEL, *A.* **247**, 181). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—142°.

b) Präparat von Caille. *B.* Man löst 3 g Phenyl-α-naphthyl-keton in 30 ccm 95%igem Alkohol, gibt festes salzsaures Hydroxylamin und alkoh. Natronlauge hinzu, erhitzt 5 Minuten auf dem Wasserbade und trägt während dieser Zeit nach und nach 1—2 g fein pulverisiertes $ZnCl_2$ ein (CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, CS_2. — Wird durch konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe zersetzt.

Brom-[phenyl-α-naphthyl-keton] $C_{17}H_{11}OBr$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-keton in CS_2 mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom im Sonnenlicht (ELBS, STEINIKE, *B.* **19**, 1966; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 508). Aus 50 g Phenyl-α-naphthyl-keton und 69 g Brom in Chloroform (ROSPENDOWSKI, *C. r.* **102**, 873; *J.* **1886**, 1651). — Blättchen (aus Äther oder Äther-Alkohol). F: 98° (E., S.; E.), 100,5° (R.).

Bromdinitro-[phenyl-α-naphthyl-keton] $C_{17}H_9O_5N_2Br$. *B.* Beim Auflösen von Brom-[phenyl-α-naphthyl-keton] in Salpetersäure (D: 1,48) (ELBS, STEINIKE, *B.* **19**, 1966; ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 509). — Tiefgelbe Krystalle (aus Äther-Alkohol). — Sintert bei 67° und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 90°.

2. ***β-Benzoyl-naphthalin, Phenyl-β-naphthyl-keton*** $C_{17}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von β-Benzyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (VINCENT, ROUX, *Bl.* [2] **40**, 165; R., *A. ch.* [6] **12**, 329). Beim Erhitzen von β-Naphthoesäure mit Benzol und P_2O_5

[1] Zufolge den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von BETTI, POCCIANTI (*R. A. L.* [5] **23** I, 340; *G.* **45** I, 372) und von BETTI, BECCIOLINI (*G.* **45** II, 219) veröffentlichten Arbeiten können die hier aufgeführten Präparate von KEGEL und von CAILLE keine reinen Oxime gewesen sein.

auf 200—220° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 543). Weitere Bildungen des Phenyl-β-naphthylketons s. bei Phenyl-α-naphthyl-keton, S. 511. — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch (MEIGEN, *Z. Kr.* **31**, 218). F: 82° (K., MERZ). Kp_{754}: 398° (MONTAGNE, *R.* **26**, 283). Löslich in 49 Tln. absol. Alkohol bei 12° (K., MERZ). Ist paramagnetisch (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 737). — Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol in Phenyl-β-naphthyl-carbinol übergeführt (P., C.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf ca. 350° in Naphthalin und Benzoesäure (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1247). Durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser erhält man Naphthoesäure-(2)-amid neben wenig Benzamid (LUCAS, *A. ch.* [8] **17**, 136). — Wird durch konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt (P., C.).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{17}H_{12}O + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 112—113° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 71).

Oxime $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_{10}H_7$.

a) Präparat von Kegel. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei 100—110° (KEGEL, *A.* **247**, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174—176°.

b) Präparat von Perrier, Caille[1]). *B.* Man löst 3 g Phenyl-β-naphthyl-keton in 30 ccm Alkohol, fügt eine Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,13 g Natriumacetat in 4 ccm Wasser hinzu und erhitzt $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 738). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in CS_2, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff.

Semicarbazon $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenyl-β-naphthyl-keton in Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (PERRIER, CAILLE, *Bl.* [4] **3**, 739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und CS_2.

3. Derivate eines ***Phenyl-naphthyl-ketons*** $C_{17}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, von denen nicht feststeht, ob sie vom Phenyl-α-naphthyl-keton oder vom Phenyl-β-naphthyl-keton abzuleiten sind.

[2-Brom-phenyl]-α oder β-naphthyl-keton $C_{17}H_{11}OBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man trägt unter Kühlung und Umschütteln 20 g $AlCl_3$ in kleinen Portionen in eine Lösung von 20 g o-Brom-benzoylchlorid und 12 g Naphthalin in 120 g CS_2 ein und erwärmt 3 Stdn. auf dem Wasserbade (KNOLL, COHN, *M.* **16**, 208). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HEBERDEY, *M.* **16**, 209; *Z. Kr.* **30**, 522; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 425). F: 89°; schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in Äther (K., C.).

Oxim $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt [2-Brom-phenyl]-α oder β-naphthyl-keton (s. o.) mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr 196 Stdn. im Wasserbade (KNOLL, COHN, *B.* **28**, 1872). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Petroläther, unlöslich in Alkalilaugen. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht 3-Naphthyl-indoxazen (Syst. No. 4202).

2. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O$.

1. ***1-Phenyl-3-benzyliden-cyclopenten-(5)-on-(4), 1-Phenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-on-(4)*** $C_{18}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CH_2 \\ OC \cdot CH \end{matrix} \!\!> C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 201). — Hellgelbe Krystallschuppen. F: 186—187°. Kp_{10}: ca. 260°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, noch weniger in Äther (ca. 1,5 g in 1000 ccm). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und grüner Fluorescenz. Färbt sich, mit rauchender Salzsäure übergossen, dunkelgelb, geht aber nur spurenweise in Lösung. — Gibt mit $FeCl_3$ in äther. Lösung ein dunkelbraunes krystallinisches Additionsprodukt. — $C_{18}H_{14}O + 2HCl$. *B.* Beim Behandeln des 1-Phenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ons-(4) selbst oder seiner Chloroformlösung mit trocknem Chlorwasserstoff (B., M.). Orangerotes Krystallpulver. Schmilzt beim raschen Erhitzen bei 178°. Wird durch Wasser unter Abspaltung von HCl zersetzt.

2. ***β-Oxo-α-phenyl-β-[naphthyl-(1)]-äthan, 1-Phenacetyl-naphthalin, Benzyl-α-naphthyl-keton*** $C_{18}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von äquimolekularen Mengen Phenylessigsäurechlorid und Naphthalin mit $AlCl_3$ (GRAEBE, BUNGENER,

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] von POCCIANTI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1135; *G.* **45** II, 112) veröffentlichten Arbeit kann das Präparat von PERRIER, CAILLE kein reines Oxim gewesen sein.

B. **12**, 1078). — Tafeln (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit HI und Phosphor auf 150—160° entsteht Benzyl-α-naphthyl-methan.

3. ***1-Oxo-2-[hydrindyliden-(1)]-hydrinden, 2-[Hydrindyliden-(1)]-hydrindon-(1), Anhydro-bis-α-hydrindon*** $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Truxen (Bd. V, S. 752) beim Kochen von α-Hydrindon (S. 360) mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser) (KIPPING, *Soc.* **65**, 497). — Blaßgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Essigester). F: 142—143°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Siedehitze. Unlöslich in Alkalien. — Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 : 1) entsteht Truxen. Bildet mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform die Verbindung $C_{18}H_{13}OBr$ [hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig); zersetzt sich gegen 180°; löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in siedender Essigsäure].

4. ***2-Oxo-1-[hydrindyliden-(2)]-hydrinden, 1-[Hydrindyliden-(2)]-hydrindon-(2), Anhydro-bis-β-hydrindon*** $C_{18}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von β-Hydrindon (S. 363) mit siedender verd. Schwefelsäure oder mit wäßr.-methylalkoh. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 32). — *Darst.* Man löst 3,5 g β-Hydrindon in 20 ccm Methylalkohol, verdünnt mit 300 ccm Wasser, setzt 10 ccm 10%iger Natronlauge hinzu und läßt 2 Tage stehen; dann säuert man mit verd. Schwefelsäure an, filtriert und krystallisiert aus Alkohol um (H., SCH.). — Krystalle (aus Alkohol oder $CHCl_3$). F: ca. 170°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

3. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***ε-Oxo-α.η-diphenyl-α.γ.ζ-heptatrien, Benzyliden-cinnamyliden-aceton, Benzal-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen von 10 Tln. Cinnamyliden-aceton mit 10 Tln. Benzaldehyd, 30 Tln. Alkohol und 5 Tln. 10%iger Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* **29**, 614). Aus äquimolekularen Mengen Benzalaceton und Zimtaldehyd in Alkohol mit wenigen Tropfen 10%iger Natronlauge (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 76; vgl. ROSENSTEIN, LEVY, *B.* **37**, 3671; INGLE, *C.* **1904** II, 507). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nädelchen (aus Essigester oder Alkohol). F: 106° (SCH.), 108° (I.), 109—110° (F., C.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (SCH.; I.; F., C.), die Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit und scheidet einen roten Niederschlag ab (F., C.). — Jodzahl: INGLE. Gibt mit Mercaptanen R·SH in Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel Verbindungen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(S \cdot R) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot R) \cdot C_6H_5$ (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 466). — $C_{19}H_{16}O + 2HCl$. *B.* Aus Benzal-cinnamal-aceton durch HCl bei gewöhnlicher Temperatur (F., C.). Violett. Sehr löslich in Chloroform zu einer roten Lösung. Wird durch Wasser sofort gespalten. — Verbindung mit Kaliumdisulfit $C_{19}H_{16}O + 2KHSO_3 + 3H_2O$ („benzalcinnamalaceton-bis-hydrosulfonsaures Kalium"). *B.* Beim Kochen von Benzal-cinnamal-aceton mit überschüssiger Kaliumdisulfitlösung (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4053). Leicht löslich in Wasser. NaOH und konz. K_2CO_3-Lösung scheiden aus der Lösung das Keton wieder ab. — $C_{19}H_{16}O + SnCl_4 + HCl$. *B.* Aus Benzal-cinnamal-aceton und $SnCl_4$ in Chloroform (R., L.). Dunkelblaues Krystallpulver. — $C_{19}H_{16}O + SbCl_5 + HCl$. *B.* Aus Benzal-cinnamal-aceton und $SbCl_5$ in Chloroform (R., L.). Schwarzes, grünlich schillerndes Krystallpulver.

Oxim $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalcinnamal-aceton und salzsaurem Hydroxylamin in siedender alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *B.* **29**, 615). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 127—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***1.3-Dibenzyliden-cyclopentanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2)***
$C_{19}H_{16}O = \begin{matrix} H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \\ | \\ H_2C \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in ca. 50%igem Alkohol durch Alkalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1837). Aus 1-Benzal-cyclopentanon-(2) (S. 391) und Benzaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (V., Ho.). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 189° (V., Ho.), 191° (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, CS_2, weniger in Äther, schwer in kaltem Alkohol (V., Ho.). Absorptionsspektrum des Dibenzalcyclopentanons in Chloroform: STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 94, 101. Dibenzalcyclopentanon löst sich in konz. Schwefelsäure

mit gelbroter Farbe (V., Ho.). Absorptionsspektrum der Lösungen des Dibenzalcyclopentanons in verschiedenen Säuren: St., Hae., *A.* **370**, 118. Basizität des Dibenzalcyclopentanons gegen starke Säuren: St., Hae., *A.* **370**, 124. Dibenzalcyclopentanon addiert bei +15° $^1/_6$ Mol.-Gew. HCl unter Bildung einer hellorangen Verbindung, bei —75° 4 Mol.-Gew. HCl unter Bildung einer ziegelroten Verbindung (St., Hae., *A.* **370**, 114; vgl. auch V., Mumme, *B.* **36**, 1476; V., Tubandt, *B.* **37**, 1647). Addition von HBr: V., Tu., *B.* **37**, 1653. Dibenzalcyclopentanon gibt in Chloroform mit Chlor ein Tetrachlorid (Mentzel, *B.* **36**, 1500), mit Brom ein Tetrabromid (V., Ho.). Reduktion des Dibenzalcyclopentanons mit Zinkstaub und Essigsäure: V., Ho.; Me. Dibenzalcyclopentanon liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° die Verbindung $C_{31}H_{27}N$ (s. u.) (Me.). — Verbindung mit Monochloressigsäure $C_{19}H_{16}O + 4C_2H_3O_2Cl$. Schwefelgelb. F: 75° (St., Hae., *A.* **370**, 112). — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{19}H_{16}O + C_2H_2O_2Cl_2$. Schwefelgelb. F: 110° (St., Hae.). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{19}H_{16}O + 2C_2HO_2Cl_3$. Strohgelb. F: 98° (St., Hae.).

Verbindung $C_{31}H_{27}N$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) mit alkoh. Ammoniak auf 150° (Mentzel, *B.* **36**, 1501). — Gelbe Säulen (aus absol. Alkohol). F: 237°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Petroläther. Alle Lösungen, besonders die in konz. Schwefelsäure, sind gelb oder orangefarben und fluorescieren blau oder grün.

Verbindung $C_{31}H_{26}ON_2$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf die in Eisessig gelöste Verbindung $C_{31}H_{27}N$ (Mentzel, *B.* **36**, 1502). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Eisessig; die Essigsäure entweicht nicht im Vakuum über Natronkalk. F: 210—215° (Zers.).

Verbindung $C_{31}H_{27}NBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Verbindung $C_{31}H_{27}N$ in Chloroform (Mentzel, *B.* **36**, 1501). — Gelbe Nädelchen (aus Chloroform + Eisessig). Färbt sich bei ca. 270° braun und schmilzt oberhalb 300°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{19}H_{14}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_5H_4O$. *B.* Aus o-Chlor-benzaldehyd und Cyclopentanon in alkoh. Lösung durch Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 157,5°.

1.3-Bis-[4-chlor-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{19}H_{14}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_5H_4O$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclopentanon-(2) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 223,5°.

1.3-Bis-[2-nitro-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{19}H_{14}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_4O$. *B.* Aus Cyclopentanon und o-Nitro-benzaldehyd durch überschüssige 98%ige oder wasserfreie Ameisensäure (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 170,5°.

1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{19}H_{14}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_4O$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Cyclopentanon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (Mentzel, *B.* **36**, 1504; W., *C.* **1908** I, 639). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 209° (M.), 210—214° (W.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (M.).

1.3-Bis-[4-nitro-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{19}H_{14}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_4O$. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Cyclopentanon in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (Me., *B.* **36**, 1505; W., *C.* **1908** I, 639). — F: 240° (Zers.) (M.), 230° bis 233° (W.). — Durch Reduktion entsteht eine Diaminoverbindung, welche durch Diazotierung und Kupplung mit Naphtholsulfonsäuren und Naphthylaminsulfonsäuren in rotorange bis rotviolette Disazofarbstoffe übergeführt werden kann (Me.).

3. ***Verbindung*** $C_{19}H_{16}O$ ***aus Diphenylketen und Cyclopentadien*** s. S. 472.

4. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{20}H_{18}O = H_2C{<}{}^{CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}_{CO\text{———————}CH}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Natriumacetessigester in Alkohol (Vorländer, Staudinger, *A.* **345**, 225). Aus dem Äthylester der 4-Phenyl-2-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) durch Natriumäthylat oder wäßr.-alkoh. Kalilauge (St., *C.* **1903** II, 944; V., St., *A.* **345**, 226). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). F: 105° (St.), 106° (V., St.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform (St.; V., St.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (V., St.).

2. ***1.3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2), 1.3-Dibenzal-cyclohexanon-(2)***

$$C_{20}H_{18}O = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}.$$

B. Aus Cyclohexanon und Benzaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (Vorländer, Hobohm, *B.* **29**, 1840; Wallach, *C.* **1908** I, 639) oder

durch Natriumäthylat (PETRENKO-KRITSCHENKO, ARZYBASCHEW, Ж. 28, 695; B. 29, 2052). — Gelbe Krystalle. F: 117° (W.), 118° (V., H.). Schwer löslich in Alkohol (P.-K., A.).

1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{16}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_6O$. *B.* Aus Cyclohexanon und o-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 112°.

1.3-Bis-[4-chlor-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{16}OCl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_6O$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(2) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 146,5°.

1.3-Bis-[2-nitro-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_6O$. *B.* Aus Cyclohexanon und o-Nitro-benzaldehyd durch 98%ige oder wasserfreie Ameisensäure (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 142°.

1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_6O$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(2) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 190°.

1.3-Bis-[4-nitro-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_6O$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(2) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 205°.

3. ***1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclopentanon-(3), 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{20}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C-CO-C:CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\text{———}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Alkohol durch Natriumäthylat oder Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 637; WALLACH, *B.* **29**, 1601). — Gelbe Krystalle. F: 149—151°.

1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(3) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_3O$. *B.* Aus dem rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 150°.

1-Methyl-2.4-bis-[4-nitro-benzal]-cyclopentanon-(3) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_5H_3O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclopentanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 149°.

4. ***1-Isopropyliden-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)*** $C_{20}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5) \\ H_2C\text{——}CO \end{matrix}\!>\!C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Isopropyliden-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5) (Syst. No. 755) beim kurzen Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 676). — Prismen (aus Benzol). F: 171°.

5. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$.

1. ***1.3-Dibenzyliden-cycloheptanon-(2), 1.3-Dibenzal-cycloheptanon-(2), Dibenzalsuberon*** $C_{21}H_{20}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\text{——}CO\text{——}C:CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Suberon und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 1600) oder von verd., wäßr.-alkoh. Natronlauge (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2263; W., *C.* **1908** I, 639). — F: 107—108° (W.). Löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Äther; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (V.). — Addiert in Chloroformlösung 2 Mol.-Gew. Brom (V.).

1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cycloheptanon-(2) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_7H_8O$. *B.* Aus Suberon und m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 173°.

1.3-Bis-[4-nitro-benzal]-cycloheptanon-(2) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_7H_8O$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[3-nitro-benzal]-cycloheptanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 209°.

2. ***1-Methyl-2.4-dibenzyliden-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3)*** $C_{21}H_{20}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

a) ***1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Alkohol durch Natriumäthylat (WALLACH, *B.* **29**, 1597) oder Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 637). Durch 48-stdg. Einw. von mehr als 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. der Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) (Bd. VI, S. 12) in Toluol in der Kälte, neben 1-Methyl-4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanol-(3) (?) (Bd. VI, S. 973), Benzylalkohol und Benzoesäure-[3-methyl-cyclohexyl]-ester (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 972). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—128° (W., *B.* **29**, 1597), 127° (H., M., *Bl.* [3] **33**, 972). Schwer löslich in Alkohol (W., *B.* **29**, 1597).

— Liefert mit 2%igem Natriumamalgam 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanon-(3) (S. 497) (Tétry, *Bl.* [3] **27**, 306). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man optisch aktives 1-Methyl-2.4-dibenzyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 702) (H., M., *C. r.* **140**, 628; *Bl.* [3] **33**, 709). Die Reaktion mit $C_6H_5\cdot MgBr$ führt zu 1-Methyl-2-benzhydryl-4-benzal-cyclohexanon-(3) und 1-Methyl-4-benzhydryl-2-benzal-cyclohexanon-(3) (S. 541, Nr. 1 u. 2), von denen jedes durch weitere Reaktion mit $C_6H_5\cdot MgBr$ ein Gemisch zweier stereoisomerer 1-Methyl-2.4-dibenzhydryl-cyclohexanone-(3) (S. 550) liefert (Kohler, *Am.* **37**, 370, 376).

1-Methyl-2.4-bis-[2-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 2 Mol.-Gew. o-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von 98%iger oder wasserfreier Ameisensäure (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 129°.

1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und m-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 129°.

1-Methyl-2.4-bis-[4-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 172°.

b) ***1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Benzaldehyd in Gegenwart konz. Natriumäthylatlösung (Einhorn, Ehret, *A.* **295**, 182) oder in Alkohol durch einige Tropfen 8—10%iger Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 637). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 121—122° (Ei., Eh.), 122° (W.).

1-Methyl-2.4-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}OCl_2 = (CH_3)(C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und o-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 138°.

1-Methyl-2.4-bis-[3-chlor-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}OCl_2 = (CH_3)(C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-2.4-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 150°.

1-Methyl-2.4-bis-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-2.4-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 158°.

1-Methyl-2.4-bis-[4-nitro-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-2.4-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(3) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 206°.

3. ***1-Methyl-3.5-dibenzyliden-cyclohexanon-(4), 1-Methyl-3.5-dibenzal-cyclohexanon-(4)*** $C_{21}H_{20}O = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH:C—CO—C:CH\cdot C_6H_5\\ H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Benzaldehyd in absol. Alkohol in Gegenwart von verd. Natronlauge (Wallach, *A.* **346**, 252; *C.* **1908** I, 637). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99°.

1-Methyl-3.5-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{18}OCl_2 = (CH_3)(C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und o-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 121,5°.

1-Methyl-3.5-bis-[4-chlor-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{18}OCl_2 = (CH_3)(C_6H_4Cl\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-3.5-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(4) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 161°.

1-Methyl-3.5-bis-[2-nitro-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und o-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von 98%iger oder wasserfreier Ameisensäure (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 153°.

1-Methyl-3.5-bis-[3-nitro-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-3.5-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(4) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 153°.

1-Methyl-3.5-bis-[4-nitro-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{21}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:)_2C_6H_5O$. *B.* Analog dem 1-Methyl-3.5-bis-[2-chlor-benzal]-cyclohexanon-(4) (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 204°.

4. ***1.1-Dimethyl-2.4-dibenzyliden-cyclopentanon-(3), 1.1-Dimethyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{21}H_{20}O = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5\\ H_2C——C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(3) und Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (Wallach, Scheunert, *A.* **324**, 111) oder 10%iger Natronlauge (Blanc, *Bl.* [4]

3, 784). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 138—139° (W., SCH.), 137—138° (B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (B.) und kaltem Äther (W., SCH.).

5. ***10-Oxo-9-benzyliden-anthracenoktahydrid, 10-Oxo-9-benzal-anthracenoktahydrid, ms-Benzyliden-hexahydroanthron, ms-Benzal-hexahydroanthron*** $C_{21}H_{20}O = C_6H_{10}<\underset{CO}{\overset{C(:CH\cdot C_6H_5)}{}}>C_6H_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Hexahydroanthron (S. 395) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kalilauge (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 123; *A. ch.* [8] **12**, 512). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 137° bis 138°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Essigester, Benzol und Chloroform. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 10-Oxy-9-benzyl-anthracen-oktahydrid (Bd. VI, S. 709) reduziert. Addiert ein Mol.-Gew. Brom. Bildet weder ein Semicarbazon noch ein Oxim.

6. 1-Phenyl-3-[3-phenyl-cyclopentyliden]-cyclopentanon-(4) $C_{22}H_{22}O$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}CO \qquad\qquad CH_2\text{—}CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad >C:C< \qquad | \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH_2 \qquad\quad CH_2\text{—}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Durch Behandeln von 1-Phenyl-cyclopentanon-(3) (S. 374) mit Natriumäthylat (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 205). — Dickflüssiges gelbliches Öl. Kp_{10}: 235°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{24}O$.

1. ***1.1.5-Trimethyl-2.4-dibenzyliden-cyclohexanon-(3), 1.1.5-Trimethyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3), Dibenzaldihydroisophoron*** $C_{23}H_{24}O$ = $C_6H_5\cdot CH:C<\underset{CH(CH_3)\text{——}CH_2}{\overset{CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}{}}>C(CH_3)_2$. *B.* Neben Benzaldihydroisophoron durch Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von Dihydroisophoron und Benzaldehyd und Erhitzen der entstandenen Chlorverbindungen mit Chinolin (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 188 Anm.). — Goldgelbe Prismen. F: 102°. Kp_8: 235°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[diphenylmethylen]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[Diphenylmethylen]-campher, „Diphenylcamphomethylen"*** $C_{23}H_{24}O$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. —

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{———}C:C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

B. Aus Benzophenon und Natriumcampher (aus d-Campher und Natriumamid) in äther. Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 975). Als Nebenprodukt bei der Darstellung des 3-[Diphenyl-oxymethyl]-camphers (Syst. No. 754) aus Benzophenon und der Magnesiumverbindung des α-Brom-camphers (H., B., *C. r.* **142**, 976). Als Nebenprodukt beim Erhitzen von 3-[Diphenyl-oxymethyl]-campher mit wasserfreier Ameisensäure oder Brenztraubensäure auf 100°, neben einer Verbindung $C_{23}H_{26}O_2$ vom Schmelzpunkt 200° (H., B., *C. r.* **142**, 976). — Gelbe oktaedrische Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 113,5°; Kp_{15}: gegen 250°; $[\alpha]_D$: + 287° (in Alkohol) (H., B., *C. r.* **142**, 975). Mol.-Refr. in Toluol: H., B., *C. r.* **146**, 721). — Liefert bei der Reduktion mit Alkohol und Natriumamalgam in saurer Lösung 3-Diphenylmethyl-campher (3-Benzhydryl-campher) vom Schmelzpunkt 106—107° (S. 510) (H., B., *C. r.* **142**, 975; **146**, 717), in alkal. heißer Lösung 3-Diphenylmethyl-campher vom Schmelzpunkt 136° bis 137° (S. 510) (H., B., *C. r.* **146**, 718).

8. 10-Oxo-9-cuminal-anthracen-oktahydrid, ms-Cuminal-hexahydroanthron $C_{24}H_{26}O$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_{10}<\underset{CO}{\overset{C[:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}{}}>C_6H_4$$

B. Aus äquimolekularen Mengen Cuminaldehyd und Hexahydroanthron (S. 395) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kalilauge (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 126; *A. ch.* [8] **12**, 516). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 148°. Ziemlich löslich in Benzol, Aceton und Essigester. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

9. 1.3-Dicuminal-cyclopentanon-(2) $C_{25}H_{28}O$ =

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad H_2C\text{——}CH_2 \end{array}$$

B. Aus Cuminaldehyd und Cyclopentanon in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von 10%iger Kalilauge (MENTZEL, *B.* **36**, 1502) oder 8—10%iger Natronlauge (WALLACH, *C.* **1908 I**, 639). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

F: 143° (M.), 145,5° (W.). Absorptionsspektrum in Chloroform: STOBBE, HAERTEL, *A*. **370**, 94, 101. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (M.). Absorptionsspektrum der Lösungen in verschiedenen Säuren: ST., HAE., *A*. **370**, 118. Basizität gegen starke Säuren: ST., HAE., *A*. **370**, 124. — Addiert bei +15° 1 Mol.-Gew. HCl unter Bildung einer braunschwarzen Verbindung, bei —75° 4 Mol.-Gew. HCl (ST., HAE., *A*. **370**, 114).

10. Oxo-Verbindungen $C_{26}H_{30}O$.

1. ***1.3-Dicuminal-cyclohexanon-(2)*** $C_{26}H_{30}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C—CO—C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$. *B*. Aus Cyclohexanon und Cuminaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (WALLACH, *C*. **1908** I, 639). — F: 151°.

2. ***1-Methyl-2.4-dicuminal-cyclopentanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3)*** $C_{26}H_{30}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $H_2C——CH\cdot CH_3$. *B*. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Cuminaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C*. **1908** I, 639). — F: 126°.

11. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{32}O$.

1. ***1-Methyl-2.4-dicuminal-cyclohexanon-(3)*** $C_{27}H_{32}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$.

a) ***1-Methyl-2.4-dicuminal-cyclohexanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{27}H_{32}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:]_2C_6H_5O$. *B*. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cuminaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (WALLACH, *C*. **1908** I, 639). — F: 97—98°.

b) ***1-Methyl-2.4-dicuminal-cyclohexanon-(3) aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_{27}H_{32}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:]_2C_6H_5O$. *B*. Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cuminaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C*. **1908** I, 639). — F: 93°.

2. ***1-Methyl-3.5-dicuminal-cyclohexanon-(4)*** $C_{27}H_{32}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C——CO——C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$. *B*. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Cuminaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (W., *C*. **1908** I, 639). — F: 112,5°.

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O$.

1. ***Phenylen-[naphthylen-(2.3)]-keton*** $C_{17}H_{10}O$ = [Formel]. *B*. Aus gleichen Teilen α-Hydrindon und o-Phthalaldehyd in absol. Alkohol mit etwas methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, SCHNEIDER, *A*. **369**, 293). — Hellgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther.

2. ***Phenylen-[naphthylen-(1.8)]-keton, 1.9-Benzanthron-(10), peri-Benzanthron,*** gewöhnlich schlechthin ***Benzanthron*** genannt $C_{17}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel.[1] *B*. Aus Anthrachinon durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (62° Bé) auf 130—140° (BALLY, *B*. **38**, 195; Bad. Anilin- u. Sodafab., D. R. P. 176018; *C*. **1906** II, 1787). Aus Anthranol und Glycerin durch Erhitzen mit Schwefelsäure (62° Bé) auf 120° (BALLY; B. A. S. F., D. R. P. 176018) oder mit Zinkchlorid auf 210—220° (B. A. S. F., D. R. P. 176018). Neben einem in Wasser löslichen Produkt aus Anthracen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefel-

[1]) Zur Bezifferung in den von „Benzanthron" abgeleiteten Namen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, *B*. **44**, 1662.

säure (62° Bé) auf 100—110° (B. A. S. F., D. R. P. 176019; *C.* **1906** II, 1788). Aus Anthrachinon oder Oxanthranol oder Anthranol oder Anthracen durch Kondensation mit Derivaten des Glycerins (wie Triacetin) in Gegenwart von Kondensationsmitteln wie H_2SO_4 oder $ZnCl_2$ (B. A. S. F., D. R. P. 204354; *C.* **1909** I, 113). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (BALLY; B. A. S. F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend orangerot mit ebensolcher Fluorescenz (B. A. S. F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bei 80° Anthrachinon-carbonsäure-(1) (LIEBERMANN, ROKA, *B.* **41**, 1425). Bei der Reduktion durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,94) und rotem Phosphor in Eisessiglösung am Rückflußkühler entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{14}$ oder $C_{17}H_{16}$ (gelbliche Blätter, F: 80°) (L., R.). Beim Verschmelzen von Benzanthron mit Alkali entsteht ein violetter Küpenfarbstoff (BALLY; B. A. S. F., D. R. P. 185221; *C.* **1907** II, 767; *Schultz, Tab.* No. 763), der beim Nitrieren Indanthrengrün B liefert (*Schultz, Tab.* No. 765; B. A. S. F., D. R. P. 185222; *C.* **1907** II, 768). Halogenierte Benzanthrone liefern beim Verschmelzen mit Ätzalkalien Indanthrenviolett R (*Schultz, Tab.* No. 766; B. A. S. F., D. R. P. 194252; *C.* **1908** I, 1013).

x-Chlor-benzanthron aus Benzanthron $C_{17}H_9OCl$. *B.* Aus Benzanthron durch Chlorieren in 50%iger Essigsäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 193959; *C.* **1908** I, 1112). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 176°.

x-Chlor-benzanthron aus 2-Chlor-anthrachinon $C_{17}H_9OCl$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon und Glycerin oder Triacetin in H_2SO_4 von 62° Bé in Gegenwart von Anilinsulfat bei 140° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205294; *C.* **1909** I, 415). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). In Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot und fluoresciert orangerot (B. A. S. F., D. R. P. 205294). — Beim Verschmelzen mit Kali entsteht ein blauvioletter Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 188193; *C.* **1908** I, 568). Liefert mit α-Amino-anthrachinonen orangefarbene Küpenfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364).

x.x-Dichlor-benzanthron vom Schmelzpunkt 269° $C_{17}H_8OCl_2$. *B.* Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 218° (s. u.) beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzanthron in Eisessig bei 60—70°, ferner durch Behandlung von Benzanthron in 50%iger Essigsäure mit $KClO_3$ und konz. Salzsäure oder in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid bei 80° bis 90°, zuletzt bei 140—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 193959; *C.* **1908** I, 1112). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid). F: 269°. Schwer löslich in Nitrobenzol. Die Lösung in organischen Lösungsmitteln ist gelb, in konz. Schwefelsäure karmoisinrot ohne Fluorescenz.

x.x-Dichlor-benzanthron vom Schmelzpunkt 218° $C_{17}H_8OCl_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°; die Lösung in organischen Lösungsmitteln ist gelb, in konz. Schwefelsäure karmoisinrot ohne Fluorescenz (B. A. S. F., D. R. P. 193959; *C.* **1908** I, 1112).

x-Brom-benzanthron $C_{17}H_9OBr$. *B.* Aus Benzanthron und Brom in Eisessig-Lösung bei 100° oder durch Versetzen einer Suspension von Benzanthron in Wasser bei ca. 40° mit der berechneten Menge Brom und Erhitzen auf 90—95° unter Rückfluß (B. A. S. F., D.R.P. 193959; *C.* **1908** I, 1112). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 170°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot ohne Fluorescenz, in 23%iger rauchender Schwefelsäure rot mit gelbbrauner Fluorescenz.

x.x-Dibrom-benzanthron $C_{17}H_8OBr_2$. *B.* Durch Eintragen von Benzanthron in die 5-fache Menge Brom unter Kühlung sowie durch Versetzen einer Suspension von Benzanthron in Wasser bei ca. 40° mit der berechneten Menge Brom und Erhitzen auf 90—95° unter Rückfluß (B. A. S. F., D. R. P. 193959; *C.* **1908** I, 1112). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Eisessig). F: 257°.

3. ***Phenylen-[naphthylen-(1.2)]-keton, Chrysofluorenon, Chrysoketon*** $C_{17}H_{10}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Chrysoglykolsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_6H_4}\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1093) durch Kochen mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* **18**, 1933). Bei der Destillation von 1 Tl. Chrysochinon (Syst. No. 684) mit 7,5 Tln. PbO im Luftstrom unter 50 mm Druck (BA., BURGDORF, *B.* **23**, 2439). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von [2-Amino-phenyl]-α-naphthyl-keton (Syst. No. 1873) mit HNO_2 (GRAEBE, *B.* **29**, 827). Aus 2-β-Naphthyl-benzoesäure (Syst. No. 955), sowie aus 2-Phenyl-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 955) durch konz. Schwefelsäure in der Kälte (G., *B.* **33**, 681; *A.* **335**, 132). Bei 2—3-stdg. Kochen von Chrysofluoren (Bd. V, S. 695) mit Natriumdichromat und Eisessig (G., *A.* **335**, 135). — Goldgelbe Nadeln oder orangerote Prismen. F: 132,5° (BA., BU.; G.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (BA.,K.). — Geht bei der Oxydation mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung in Diphthalylsäure

(Syst. No. 1360) über (G., HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 268). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man Chrysofluorenalkohol (Bd. VI, S. 711) (BA., K.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150—160° entsteht Chrysofluoren (BA., K.). Chrysoketon gibt beim Schmelzen mit Ätzalkalien bei 220—230° 2-β-Naphthyl-benzoesäure und 2-Phenyl-naphthoesäure-(1) (BA., BU.; G.).

Oxim $C_{17}H_{11}ON = C_{17}H_{10}:N\cdot OH$. *B.* Aus Chrysoketon und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (GRAEBE, *A.* **335**, 133). — Goldgelbe Tafeln. F: 202° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol.

2. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O$.

1. ***2-Methyl-benzanthron*** $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-anthranol-(9) (S. 484), Glycerin und konz. Schwefelsäure bei 145—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 200335; *C.* **1908** II, 655). Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure von 62° Bé in Gegenwart von Anilinsulfat bei 140° (B. A. S. F., D. R. P. 205294; *C.* **1909** I, 415). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (B. A. S. F., D. R. P. 200335; *C.* **1908** II, 655). — Beim Verschmelzen mit Alkalien erhält man einen lila färbenden Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 188193; *C.* **1908** I, 568), beim Verschmelzen mit Schwefel oder Alkalipolysulfiden schwefelhaltige Küpenfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 209351; *C.* **1909** I, 1627; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 793, 794).

2. ***6-Methyl-benzanthron***[1] $C_{18}H_{12}O$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Kondensation von 2-Methyl-anthranol-(9) (S. 484) mit Glycerin und Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., Französ. Pat. 407593 vom 4. I. 1909). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol in der Hitze. Löst sich in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluorescenz.

3. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O$.

1. ***α.ε-Diphenyl-γ-acetyl-α.δ-pentadiin, α.α-Bis-phenylacetylenyl-aceton*** $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5\cdot C{:}C)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$.

α.ε-**Bis-[2-nitro-phenyl]-γ-acetyl-α.δ-pentadiin** (?) $C_{19}H_{12}O_5N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{:}C)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ (?) s. Bd. V, S. 514.

2. ***1-[Diphenylmethylen]-cyclohexadien-(2.4)-on-(6), 2-Oxo-1-[diphenylmethylen]-benzol-dihydrid-(1.2), o-Chinon-diphenylmethid*** $C_{19}H_{14}O$ = $(C_6H_5)_2C{:}C<\begin{smallmatrix}CH=CH\\CO-CH\end{smallmatrix}>CH$.

Dimolekulares o-Benzochinon-imid-diphenylmethid $C_{38}H_{30}N_2$ s. bei Diphenyl-[2-amino-phenyl]-carbinol, Syst. No. 1865.

3. ***1-[Diphenylmethylen]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 4-Oxo-1-[diphenylmethylen]-benzol-dihydrid-(1.4), p-Chinon-diphenylmethid*** („Diphenylmethylenchinon", „Diphenylchinomethan"), ***Fuchson*** $C_{19}H_{14}O$ = $(C_6H_5)_2C{:}C<\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}>CO$. Zur Bezeichnung „Fuchson" vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 2856. Stellungsbezeichnung in den von Fuchson abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Neben Methylchlorid und Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1044) durch Erhitzen von α-Chlor-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 713) auf 180—200° (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 2335). Durch Erhitzen von Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol auf 150° (BA., VI., *B.* **36**, 2792) bezw. auf 200° (AUWERS, SCHRÖTER, *B.* **36**, 3253). Beim Erhitzen der Verbindung $(C_6H_5)_2C\overset{CO-O}{—}C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 2486) im Vakuum zuerst auf 100°, dann auf 110° (STAUDINGER, *B.* **41**, 1359). — Orangefarbene, violettschimmernde Nadeln und Prismen (aus Benzol + Äther); bräunlich-

[1] Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, SEER (*A.* **394**, 118).

gelbe, zu Büscheln vereinigte Täfelchen (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 167—168° (Bi., He.; St.), 168° (Ba., Vi., *B.* **36**, 2792), 167—169° (Au., Sch.). Leicht löslich in kaltem Eisessig, Chloroform, Aceton, sehr wenig in heißem Äther, Ligroin (Bi., He.). Lichtabsorption der Lösungen in Chloroform und konz. Schwefelsäure: K. H. Meyer, *B.* **41**, 2575. — Wird von Zink und Eisessig zu 4-Oxy-triphenylmethan reduziert (Bi., He.). Geht beim Kochen mit Essigsäure, sowie durch Lösen in Alkohol, Zufügen der berechneten Menge n-Kalilauge und Aufkochen in Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol über (Bi., He.). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in α.α-Diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthan überführen (Ba., Vi., *B.* **36**, 2793).

Verbindung von Fuchson mit Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol $C_{38}H_{30}O_3 = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O + (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol beim Erhitzen auf 90° (Bistrzycki, Herbst, *B.* **34**, 3075; Baeyer, Villiger, *B.* **36**, 2793; Bi., H., *B.* **36**, 3568). Aus den Komponenten in Benzol (Ba., V.). — Nädelchen (aus Benzol). — Zerfällt sehr leicht in die Komponenten (Bi., H.; Ba., V.).

p-Chinon-imid-diphenylmethid, Fuchsonimid $C_{19}H_{15}N$ **und dimolekulares p-Chinon-imid-diphenylmethid** $C_{38}H_{30}N_2$ s. bei Diphenyl-[4-amino-phenyl]-carbinol, Syst. No. 1865.

[4-Chlor-trityl]-perchlorat $C_{19}H_{14}O_4Cl_2 = (C_6H_5)_2C:C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}>CCl\cdot O\cdot ClO_3$ bezw. $[(C_6H_5)_2(C_6H_4Cl)C]ClO_4$ und analoge Verbindungen s. Bd. VI, S. 718ff.

3.5-Dibrom-1-[diphenylmethylen]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.6-Dibrom-p-chinon-[diphenylmethid]-(4), 3.5-Dibrom-fuchson $C_{19}H_{12}OBr_2 = (C_6H_5)_2C:C_6H_2Br_2:O$. Zur Konstitution vgl. Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3237. — *B.* Durch Erwärmen von Diphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-essigsäure mit konz. Schwefelsäure auf 50° (Bistrzycki, Herbst, *B.* **34**, 3078). Durch Erwärmen von Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol mit Brom in Eisessig (Auwers, Schröter, *B.* **36**, 3237). Durch längere Einw. von Wasser oder verd. Alkalien auf Diphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methylbromid (Bd. VI, S. 713) (A., Sch.). — Rotgelbe vierseitige Tafeln und Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 225° (Braunfärbung) (B., H.), 232° (A., Sch.). Löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, Eisessig; sehr leicht löslich in Aceton; unlöslich in wäßr. Alkali (B., H.; A., Sch.). — Addiert HBr in Eisessig unter Bildung von Diphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methylbromid (A., Sch.). Bei längerer Einw. von Alkali entsteht eine farblose Lösung, aus welcher Säuren Diphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1045) fällen; das gleiche Carbinol bildet sich beim Verdunsten der Lösung in Eisessig und wäßr. Aceton (A., Sch.). Die dunkelorangerote Lösung in Anilin färbt sich bei längerem Stehen rot, beim Kochen blauviolett (A., Sch.). Bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht Diphenyl-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-carbinol (A., Sch.; vgl. B., H.).

4. ***4-Benzoyl-diphenyl, 4-Phenyl-benzophenon, Phenyl-p-diphenylyl-keton, Phenyl-p-xenyl-keton*** $C_{19}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen der essigsauren Lösungen von 4-Benzyl-diphenyl und der theoretischen Menge CrO_3 (Goldschmiedt, *M.* **2**, 437). Entsteht neben 4.4′-Dibenzoyl-diphenyl (Syst. No. 688) und anderen Produkten beim Behandeln von Diphenyl und Benzoylchlorid mit $AlCl_3$ (Wolf, *B.* **14**, 2031). Bildung von Nebenprodukten wird vermieden, wenn man erst 14 g Benzoylchlorid und 15 g $AlCl_3$ in 100 ccm CS_2 erwärmt, nach dem Erkalten 30 g Diphenyl hinzufügt und im Wasserbade erhitzt (Montagne, *R.* **27**, 357; vgl. Perrier, *C. r.* **116**, 1299). — Schuppen (aus Alkohol). F: 102° (M.), 104° (G.), 106° (W.; P.). Kp_{744}: 419—420° (M.). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Äther und heißem Alkohol (G.; W.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 4-Benzoyl-benzoesäure (G.; M.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali in 4-Phenyl-benzhydrol übergeführt (M.). — $C_{19}H_{14}O + AlCl_3$. Honiggelbe Nadeln. Wird durch Wasser unter Abscheidung von 4-Benzoyl-diphenyl zersetzt (P.).

Oxim $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyl-diphenyl und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung beim Erhitzen unter Rückfluß (Koller, *M.* **12**, 502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Behandeln mit Eisessig und HCl in [4-Phenyl-benzoesäure]-anilid (Syst. No. 1615) über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh., schwach essigsaurer Lösung entsteht Amino-phenyl-p-xenyl-methan $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1738).

5. ***5-Benzoyl-acenaphthen, Phenyl-[acenaphthyl-(5)]-keton*** $C_{19}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acenaphthen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Graebe, Haas, *A.* **327**, 96; Perrier, *Bl.* [3] **31**, 861). Durch Destillation des Calciumsalzes der Acenaphthoylbenzoesäure $C_{12}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ mit Kalk (G., H., *A.* **327**, 101). — Krystalle (aus Ligroin).

$H_2C—CH_2$

$CO\cdot C_6H_5$

F: 99° (P.), 101° (G., H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, CS_2, Chloroform und Benzol (P.; G., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat in Eisessig 4-Benzoyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) (G., H.). — Goldgelbe Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. — $C_{19}H_{14}O + AlCl_3$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung aus Benzoylchlorid und $AlCl_3$ mit 1 Mol.-Gew. Acenaphthen in Gegenwart von CS_2 (P.). Dunkelrote Nadeln. F: 140—142°. Zersetzt sich bei 145°. Schwer löslich in CS_2 und CCl_4, leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Unbeständig an feuchter Luft. Zersetzt sich mit Wasser in 5-Benzoyl-acenaphthen und $AlCl_3$. — Pikrat $C_{19}H_{14}O + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther (P.).

Oxim $C_{19}H_{15}ON = C_{12}H_9 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Benzoyl-acenaphthen und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung (GRAEBE, HAAS, *A.* **327**, 97; PERRIER, *Bl.* [3] **31**, 861). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (P.), 185° (G. H.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in CS_2 und CCl_4, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser (O.; G., H.). — Wird beim Erhitzen mit HCl in Eisessig-Essigsäureanhydrid in 5-Benzamino-acenaphthen umgelagert (G., H.).

6. ***x.x-Dimethyl-benzanthron*** $C_{19}H_{14}O = (CH_3)_2C_{17}H_8O$. *B.* Man reduziert 1.3-Dimethyl-anthrachinon zu Dimethyloxanthranol und erhitzt dieses mit Glycerin und Schwefelsäure von 62° Bé auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 200335; *C.* **1908** II, 655). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. ***β-Oxo-α.α.β-triphenyl-äthan, Diphenyl-benzoyl-methan, ω.ω-Diphenyl-acetophenon, Phenyl-benzhydryl-keton, ms-Phenyl-desoxybenzoin*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. ***β-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenyl-vinyl-alkohol*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C(OH) \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl.: BILTZ, *B.* **32**, 650, 657; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 248; KOHLER, *Am.* **36**, 193. — *B.* Entsteht in kleiner Menge, wenn man $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Benzol, Chloral und CS_2 einträgt, nach beendigter Reaktion Wasser zusetzt und das ausgeschiedene Produkt destilliert (BILTZ, *B.* **26**, 1957; *A.* **296**, 242). Aus Dichloracetylchlorid (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 22) oder Trichloracetyl-chlorid (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 859) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ auf dem Wasserbade. Aus Acetylmandelsäurechlorid in CS_2 mit Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, FÖRSTER, *A.* **368**, 91, 93). Aus Desylchlorid (S. 436) mit Benzol und $AlCl_3$ (AN., F.). Aus Diphenylketen und Phenylmagnesiumbromid (STAUDINGER, *B.* **40**, 1148). Aus Diphenylacetylchlorid und Benzol in CS_2 durch $AlCl_3$ (KLINGEMANN, *A.* **275**, 88). Aus Triphenyläthylenglykol bei der Behandlung mit heißer 25%iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, *C. r.* **146**, 31), ferner mit HCl oder HBr in essigsaurer Lösung (GARDEUR, *C.* **1897** II, 662), oder mit Zink und Essigsäure (G.), oder beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ (G.). Durch Kochen von ms-Phenyl-benzoin mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Alkohol (BILTZ, *B.* **32**, 656; WERNER, *B.* **39**, 1286). Aus Triphenyläthylenoxyd (Syst. No. 2374) durch Umlagerung, z. B. beim öfteren Umkrystallisieren aus Eisessig oder besser beim längeren Erhitzen der salzsäurehaltigen Eisessiglösung (G.). — *Darst.* Zu einer Lösung von 80 g Trichloracetylchlorid in 800 g Benzol von 30—40° fügt man allmählich 100 g $AlCl_3$ und erwärmt nach und nach auf ca. 70°; nach 3 Stdn. zerlegt man mit Wasser, konzentriert die Benzollösung, setzt etwas Alkohol hinzu und läßt krystallisieren (BILTZ, *B.* **32**, 654).

Nadeln (aus Essigsäure), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (DEECKE, *B.* **26**, 1957). F: 136° (BILTZ, *B.* **26**, 1957), 135—136,5° (AN., F.), 137° (W.). Kp: ca. 360° (G.); Kp_{40}: 270° bis 280° (D.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, siedendem Alkohol, Eisessig, schwer in Äther, kaltem Alkohol, sehr wenig in Wasser (B., *B.* **26**, 1957; AN., F.). Absorbiert elektrische Wellen im geschmolzenen Zustande stark, nach dem Erstarren nicht mehr (B., *B.* **32**, 657). — Vermag keinen freien Sauerstoff aufzunehmen (KOHLER, *Am.* **36**, 193). Bei der Oxydation mit HNO_3 in siedender Essigsäure entsteht ms-Phenyl-benzoin (B., *B.* **32**, 655); mit $KMnO_4$ in stark alkal. Lösung erhält man Benzoesäure und Benzophenon (B., *B.* **26**, 1958). ω.ω-Diphenyl-acetophenon gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure Phenyl-benzhydryl-carbinol (G.). Bei der Reduktion mit 50%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 180° wird α.α.β-Triphenyl-äthan gebildet (B., *A.* **296**, 248). Beim Einleiten von Chlor in die fast bis zum Sieden erhitzte Lösung des ω.ω-Diphenyl-acetophenons in Ligroin entsteht ω-Chlor-ω.ω-diphenyl-acetophenon (G.). ω.ω-Diphenyl-acetophenon gibt beim Erwärmen mit PCl_5 β-Chlor-α.α.β-triphenyl-äthylen (G.), PBr_5 liefert ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon (G.). Auch bei der Einw. der berechneten Menge Brom auf ω.ω-Diphenyl-acetophenon in CS_2 wird ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon gebildet (D.). Energische Bromierung liefert α.β.β-Tribrom-α.α.β-tris-[brom-phenyl]-äthan (Bd. V, S. 709) (BILTZ, *A.* **296**, 246). Beim Kochen von ω.ω-Diphenyl-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin

und Alkohol entsteht ms-Phenyl-benzoin-äthyläther (BILTZ, *A.* **296**, 249). Beim Kochen mit Hydroxylamin in alkal. Lösung wurde das Oxim (s. u.) erhalten (KOH.). ω.ω-Diphenyl-acetophenon bildet eine Natriumverbindung, die beim Erhitzen mit Chlorbenzol im geschlossenen Rohr (G.) oder mit Brombenzol (D.) Triphenylmethan liefert. Beim Kochen von ω.ω-Diphenylacetophenon mit alkoh. Natriumäthylat werden Benzoesäure und Diphenylmethan erhalten (B., *B.* **26**, 1958). Beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man Triphenylvinyl-acetat (Bd. VI, S. 726) (B., *A.* **296**, 245). Beim Kochen mit Benzoylchlorid in Pyridin (B., *B.* **32**, 655) oder beim Erhitzen mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr auf 240° (G.) wird das Triphenylvinyl-benzoat (Syst. No. 900) gebildet. ω.ω-Diphenyl-acetophenon reagiert nicht mit Phenylisocyanat (B., *A.* **296**, 246). Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid wird Äthyl-phenyl-benzhydryl-carbinol gebildet (KOH.).

Oxim $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C(:N \cdot OH)(C_6H_5)$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. ω.ω-Diphenyl-acetophenon, 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. KOH (KOHLER, *Am.* **36**, 194). — Platten (aus Aceton). F: 182°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

ω-Chlor-ω.ω-diphenyl-acetophenon, Diphenyl-benzoyl-chlormethan $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die fast bis zum Sieden erhitzte Ligroinlösung des ω.ω-Diphenyl-acetophenons (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). — Gelbliches Öl. — Wird von Wasser sofort in ms-Phenyl-benzoin (Syst. No. 756) übergeführt.

ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon, Diphenyl-benzoyl-brommethan $C_{20}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von ω.ω-Diphenyl-acetophenon in CS_2 (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 861) oder in Chloroform bei Gegenwart von etwas PBr_5 (WERNER, *B.* **39**, 1286). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97° (D.), 99° (W.). Leicht löslich in Äther, CS_2, $CHCl_3$ (W.). — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu ω.ω-Diphenyl-acetophenon und weiter zu Phenyl-benzhydryl-carbinol reduziert (G.). Bei der Einw. von Natrium sowie auch von $AlCl_3$ auf die Lösung von ω-Brom-ω.ω-diphenyl-acetophenon in Benzol erfolgt Bildung von ω.ω-Diphenyl-acetophenon (D.). Beim Erhitzen mit wäßr. Aceton entsteht ms-Phenyl-benzoin (W.). Liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol den Methyläther, mit absol. Alkohol den Äthyläther des ms-Phenyl-benzoins (W.). Gibt mit benzoesaurem Silber bei 200° das Benzoat des ms-Phenyl-benzoins (Syst. No. 905) (G.).

2. ***1-Methyl-3-[diphenylmethylen]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), 6-Oxo-1-methyl-3-[diphenylmethylen]-benzol-dihydrid-(3.6), 2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[diphenylmethid]-(4)*** („2-Methyl-7.7-diphenyl-chinomethan"), ***3-Methyl-fuchson*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C<\substack{CH:C(CH_3)\\CH{=\!=}CH}>CO$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen der α-Form des 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinols auf 180° (BISTRZYCKI, ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3562). — Orangegelbe Täfelchen (aus Benzol). F: 176°; ziemlich löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig (B., Z.). — Wird beim Kochen mit Zink und Eisessig zu 4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan reduziert (B., HERBST, *B.* **36**, 3565). Gibt bei ¼-stdg. Kochen mit 50%iger Essigsäure die α-Form, beim Kochen der alkoh. Lösung mit n-Kalilauge die β-Form des 4-Oxy-3-methyl-triphenylcarbinols; beim Kochen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung entsteht 4-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-triphenylmethan (B., H.).

3. ***4¹-Oxo-4-methyl-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-benzaldehyd*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalaldehyd mit überschüssigem Benzol und konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 2028). — Dickflüssiges Öl, das im Kältegemisch erstarrt und dann bei —15° schmilzt. Kp_{46}: 190—195° (teilweise Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation mit Ag_2O wurde eine hochschmelzende Säure der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2$ erhalten; stärkere Oxydationsmittel liefern Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1093).

Verbindung mit Natriumdisulfit $C_{20}H_{17}O_4SNa = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$. Krystallinisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (OPP.).

4. ***β-Oxo-α-phenyl-β-diphenylyl-äthan, β-Oxo-α-phenyl-β-xenyl-äthan, Benzyl-diphenylyl-keton, Benzyl-xenyl-keton*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* **21** 1339). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 150°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Liefert mit Natriumäthylat und Benzylchlorid Xenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ (S. 546). Mit Natriumäthylat und $CSCl_2$ entsteht die Verbindung $\substack{C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO\\C_6H_5}>C:C<\substack{S\\S}>C:C<\substack{CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5\\C_6H_5}$ (Syst. No. 2777).

5. ***α-Oxo-4-benzyl-diphenylmethan, 4-Benzoyl-diphenylmethan, 4-Benzyl-benzophenon*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von

$AlCl_3$ in ein siedendes Gemisch aus 4-Benzoyl-benzylbromid (S. 442) und Benzol (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 948; vgl. DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 955). Neben 4-Benzoyl-triphenylmethan bei der Einw. von 4-Benzoyl-benzalbromid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (D., *Bl.* [4] **5**, 952). — Dickflüssig. Kp: ca. 415° (D., *Bl.* [4] **5**, 955). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4-Benzoyl-benzophenon (D., *Bl.* [4] **5**, 961).

6. ***β-Oxo-α-phenyl-β-acenaphthyl-äthan, x-Phenacetyl-acenaphthen, Benzyl-acenaphthyl-keton*** $C_{20}H_{16}O = C_{12}H_9\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acenaphthen, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* **21**, 1342). — Blätter (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert mit Benzylchlorid und Natriumäthylat [α.β-Diphenyl-äthyl]-acenaphthyl-keton (S. 546).

5. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$.

1. ***ε-Oxo-α.ι-diphenyl-α.γ.ζ.ϑ-nonatetren, Dicinnamylidenaceton, Dicinnamalaceton*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus Zimtaldehyd, Aceton und Natronlauge oder besser durch Versetzen einer Lösung von 7 Tln. Cinnamalaceton und 5,2 Tln. Zimtaldehyd in 150 Tln. absol. Alkohol mit 200 Tln. Wasser und dann mit 20 Tln. 10%iger Natronlauge (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2325). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 144° (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1477), 142° (DIEHL, EIN.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in heißem Alkohol, Eisessig und Essigester (DIEHL, EIN.). Absorptionsspektrum in Chloroformlösung: STOBBE, *A.* **370**, 94; STO., HAERTEL, *A.* **370**, 101. Basizität gegen starke Säuren: STO., HAE., *A.* **370**, 128. Jodzahl: INGLE, *C.* **1904** II, 507. Addiert bei +15° 2 Mol. HCl (V., M.; STO., HAE., *A.* **370**, 113; vgl. auch HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284), bei —75° 4 Mol. HCl (STO., HAE., *A.* **370**, 113). — Gibt mit Diphenylketen in siedendem Toluol α.ι-Diphenyl-ε-diphenylmethylen-α.γ.ζ.ϑ-nonatetren (Bd. V, S. 759) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1499; **42**, 4257). — $C_{21}H_{18}O + 2HCl$. Dunkelgrünes, beim Liegen an der Luft sich blauviolett färbendes Pulver (V., M.; STO., HAE., *A.* **370**, 113). — Verbindung mit Chloressigsäure $C_{21}H_{18}O + 6C_2H_3O_2Cl$. Orangegelb. F: 56° (STO., HAE., *A.* **370**, 111). — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{21}H_{18}O + 2C_2H_2O_2Cl_2$. Schwarzrot. F: 56° (STO., HAE., *A.* **370**, 111). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{21}H_{18}O + 2C_2HO_2Cl_3$. Schwarz. F: 110° (STO., HAE., *A.* **370**, 111). — $C_{21}H_{18}O + 2FeCl_3$. Schwarze, grün schillernde Nadeln (ROSENHEIM, LEVY, *B.* **37**, 3671).

ε-Oxo-α-phenyl-ι-[2-nitro-phenyl]-α.γ.ζ.ϑ-nonatetren, Cinnamal-[2-nitro-cinnamal]-aceton $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung gleicher Teile o-Nitro-zimtaldehyd und Cinnamalaceton in der 20-fachen Menge absol. Alkohols mit 2%iger Natronlauge bis zur alkal. Reaktion (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2329). — Goldgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 136,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol.

ε-Oxo-α.ι-bis-[2-nitro-phenyl]-α.γ.ζ.ϑ-nonatetren, Bis-[2-nitro-cinnamal]-aceton $C_{21}H_{16}O_5N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus o-Nitro-zimtaldehyd in alkoh. Lösung und Aceton durch Natronlauge (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2327, 2328). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 208,5°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Eisessig, in Aceton und $CHCl_3$.

ε-Oxo-α.ι-bis-[4-nitro-phenyl]-α.γ.ζ.ϑ-nonatetren, Bis-[4-nitro-cinnamal]-aceton $C_{21}H_{16}O_5N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus p-Nitro-zimtaldehyd in alkoh. Lösung und Aceton durch Natronlauge (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 353, 355, 356). Entsteht auch aus 4-Nitro-cinnamalaceton und p-Nitro-zimtaldehyd in absol. Alkohol durch Natronlauge (E., G.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 216—218°. Unlöslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, leicht löslich in Eisessig.

2. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-propan, Phenyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, β.β-Diphenyl-propiophenon*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, *Am.* **31**, 642. — *B.* Aus ω-Benzal-acetophenon und Benzol durch konz. Schwefelsäure (K., *Am.* **31**, 650). 54 g ω-Benzal-acetophenon werden allmählich in eine siedende Lösung von 12 g Magnesium in 80 g Brombenzol und 750 g Äther eingetragen und das Gemisch in kalte verd. Schwefelsäure gegossen (K., *Am.* **29**, 354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin; im Vakuum unzersetzt destillierbar; ist in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löslich (K., *Am.* **29**, 355). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gehen neben unverändertem Produkt Stilben und Benzophenon über (K., *Am.* **29**, 355). Wird von $KMnO_4$ oder CrO_3 zu Benzophenon, Benzoesäure und CO_2 oxydiert (K., *Am.*

29, 357). Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht *γ.δ*-Dioxy-*α.α.γ.δ.ζ.ζ*-hexaphenyl-hexan (K., *Am.* **29**, 356; **31**, 644). Mit PCl_5 entsteht *α*-Chlor-*α.γ.γ*-triphenyl-*α*-propylen (K., *Am.* **29**, 359; **31**, 644). Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in *α*-Oxy-*α.α.γ.γ*-tetraphenyl-propan überführen (K., *Am.* **31**, 651).

Oxim $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von *β.β*-Diphenyl-propiophenon in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd (Kohler, *Am.* **31**, 650). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. — Gibt bei der Beckmannschen Umlagerung *β.β*-Diphenyl-propionsäure-anilid.

α-Brom-β.β-diphenyl-propiophenon $C_{21}H_{17}OBr = (C_6H_5)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Kohler, *Am.* **31**, 644. — *B.* Durch Einw. von Brom auf *β.β*-Diphenyl-propiophenon in Chloroform oder Äther (K., *Am.* **29**, 358; **31**, 652). Entsteht neben *α*-Brom-*β.β*-diphenyl-propionsäure-ester durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf *α*-Brom-zimtsäure-äthylester und Zersetzung der entstandenen Mg-Verbindungen mit Eiswasser (K., Johnstin, *Am.* **33**, 39). Durch Einw. von Brom auf das aus Benzalacetophenon und $C_6H_5 \cdot MgBr$ erhaltene Reaktionsprodukt (K., *Am.* **31**, 652). Durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf *ω*-Brom-*ω*-benzal-acetophenon (K., J., *Am.* **33**, 41). — Platten. F: 173° (K., *Am.* **31**, 653), 163° (K., *Am.* **29**, 358; K., J.). Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in Alkohol (K., *Am.* **29**, 358). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Phenyl-[*β.β*-diphenyl-vinyl]-keton.

3. ***α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, α.β-Diphenyl-propiophenon, Phenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton, ms-Benzyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. festem Natron (V. Meyer, Oelkers, *B.* **21**, 1300; Janssen, *A.* **250**, 132). Aus Desoxybenzoin und Benzylalkohol beim Erhitzen mit trocknem Ätzkali auf 240° (Knoevenagel, Arndts, *B.* **35**, 1990). In geringer Menge beim Erhitzen von Benzoin mit festem Ätzkali auf 240—250°, neben anderen Produkten (Kn., A.). Durch Reduktion von ms-Benzal-desoxybenzoin mit Natrium in Alkohol (Klingemann, *A.* **275**, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—122° (Kn., A.), 120° (M., Oe.), 118°; Kp_{15}: 210—220° (Kl.). Äußerst schwer löslich in kaltem Alkohol (M., Oe.).

Oxim $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus *α.β*-Diphenyl-propiophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (V. Meyer, Oelkers, *B.* **21**, 1300). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208° (M., Oe.), 210° (Knoevenagel, Arndts, *B.* **35**, 1990). Ziemlich schwer löslich in verd. Alkohol (M., Oe.).

β-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-propiophenon, 4'-Chlor-ms-benzyl-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 0,4 g Natrium in 5 g Alkohol 2 g 4'-Chlor-desoxybenzoin ein, fügt 2,7 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt 12 Stdn. lang (Petrenko-Kritschenko, *B.* **25**, 2241). — Nadeln. F: 138°.

β-Chlor-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin; daneben entstehen Benzamaron (Syst. No. 692) und Isobenzaldesoxybenzoin (S. **532**) (Klages, Knoevenagel, *B.* **26**, 447; Stobbe, Niedenzu, *B.* **34**, 3897). Bei der Einw. von HCl auf die benzolische Lösung von Benzaldesoxybenzoin (S. **531**) oder von Isobenzaldesoxybenzoin (St., N., *B.* **34**, 3908). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 172—172,5° (St., N.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin und Benzol (Kl., Kn.), schwer in Aceton (S., N.). — Zerfällt bei 190—200° in Benzoylchlorid und Stilben; konz. heiße Kalilauge spaltet in Benzaldesoxybenzoin und HCl; mit Alkalien, gelöst in schwachem Alkohol, entsteht Benzamaron (Kl., Kn.).

β-Chlor-α-phenyl-β-[2-chlor-phenyl]-propiophenon, ms-[2.α-Dichlor-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}OCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 16 g o-Chlor-benzaldehyd und 20 g Desoxybenzoin in 40 g Äther (Klages, Tetzner, *B.* **35**, 3969). — Krystalle (aus Eisessig). F: 159°; schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Destillieren unter vermindertem Druck in 2-Chlor-stilben und Benzoylchlorid.

α.β-Dibrom-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-Brom-ms-[α-brom-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Jod versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldesoxybenzoin in CS_2 (Klages, Knoevenagel, *B.* **26**, 450). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von etwas Jod auf die Lösung von 1 Mol.-Gew. Isobenzaldesoxybenzoin in CS_2 (Stobbe, Niedenzu, *B.* **34**, 3906). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 135°; sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Äther, CS_2 und Ligroin (Kl., Kn.).

α-Phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[2-Nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man setzt eine Lösung von 5 g Desoxybenzoin und 0,6 g Natrium in Alkohol unter Umschütteln zu einer alkoh. Lösung von o-Nitro-benzylchlorid (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2071). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100° bis 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Wird von Eisen und Essigsäure zu 2.3-Diphenyl-chinolin reduziert.

α-Phenyl-β-[4-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[4-Nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Desoxybenzoinnatrium und p-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2071). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112°. — $SnCl_2$ in alkoh.-salzsaurer Lösung reduziert zum entsprechenden Amin.

β-Chlor-α-phenyl-β-[3-nitro-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-3-nitro-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man löst äquimolekulare Mengen von Desoxybenzoin und m-Nitro-benzaldehyd in absol. Alkohol und sättigt die Lösung unter Kühlung mit HCl (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 166—167°.

4. ***1.2-Distyryl-cyclopenten-(1)-on-(4)*** $C_{21}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C-CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C-CH_2 \end{matrix} > CO$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Aceton durch $ZnCl_2$ bei 140° im Druckrohr (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1629). — Gelblichbraune Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 208°.

6. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{20}O$.

1. ***γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-butan, Benzyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

α-Chlor-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_{22}H_{19}OCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Dibenzylketon (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **19**, 420). — Krystalle. F: 143° (G., K., *M.* **19**, 420). — Spaltet sich beim Erhitzen in Stilben und Phenylessigsäurechlorid (G., K., *M.* **19**, 421). Bei der Behandlung mit alkoh. Kali entstehen eine Säure $C_{22}H_{20}O_2$ (Syst. No. 956) und die beiden γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylene vom Schmelzpunkt 86° und 162° (S. 534) (G., K., *M.* **20**, 734; vgl. G., SPITZAUER, *M.* **24**, 725).

α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-butan $C_{22}H_{18}OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet in eine Lösung von 3 g Dibenzylketon und 2 g p-Chlor-benzaldehyd in Eisessig HCl unter Wasserkühlung ein (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 8). — Plättchen (aus Benzol). F: 169°. — Wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert. Spaltet unter vermindertem Druck bei 190° HCl ab unter Bildung von γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-α-butylen. Mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure entsteht 1.4-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]-3-benzyl-pyrazolin.

α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-butan $C_{22}H_{18}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Eisessiglösung von Dibenzylketon und o-Nitro-benzaldehyd (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 10). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in kaltem Äther, Benzol, Xylol und Alkohol. — Ist beim Kochen mit Alkohol beständig. Spaltet bei ca. 200° im Vakuum HCl ab unter Bildung von γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-α-butylen; spurenweise scheint Phenylessigsäurechlorid zu entstehen.

α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-butan $C_{22}H_{18}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt 3 g Dibenzylketon in eine kaltgesättigte benzolische Lösung von 3 g p-Nitro-benzaldehyd ein und leitet trocknes HCl unter Eiskühlung ein (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 3). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Methylalkohol. — Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Geht beim Erhitzen auf 165° unter 14 mm Druck in γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen über.

2. ***α-Oxo-α-phenyl-β.β-dibenzyl-äthan, α.γ-Diphenyl-β-benzoyl-propan, ω.ω-Dibenzyl-acetophenon*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 10 g Acetophenon, 10 g Benzylchlorid und 20 g gepulvertem KOH bei 160—170° (NEF, *A.* **310**, 322). Neben ω-Benzyl-acetophenon bei der Einw. von Benzylchlorid auf die mittels Natriumamids hergestellte Natriumverbindung des Acetophenons in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 8). — Nadeln (aus Äther). F: 78° (NEF; H., B.).

ω.ω-Bis-[α-chlor-benzyl]-acetophenon $C_{22}H_{18}OCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei monatelangem Stehen der bei 0° mit HCl gesättigten Mischung von ω-[α-Chlor-benzyl]-

acetophenon und Benzaldehyd (VORLÄNDER, *A.* **341**, 42). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 155°.

3. ***α-Oxo-α.γ.γ-triphenyl-butan, β.β-Diphenyl-butyrophenon*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dypnon (KOHLER, *Am.* **31**, 658; *Am.* **38**, 558). — Prismen oder Tafeln. F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, schwer in Ligroin.

Oxim $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-butyrophenon und Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung (K., *Am.* **31**, 658). — Nadeln. F: 163° Ziemlich löslich in Alkohol, Äther.

4. ***γ-Oxo-β-methyl-α.α.γ-triphenyl-propan, α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propan, β.β-Diphenyl-isobutyrophenon*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf α-Benzal-propiophenon (KOHLER, *Am.* **31**, 657). Entsteht aus $C_6H_5 \cdot MgBr$ und α-Methyl-zimtsäure-methylester, wenn der Ester einer äther. Lösung der Magnesiumverbindung zugefügt wird (K., *Am.* **36**, 533). — Nadeln (aus Alkohol), Platten (aus Ligroin). F: 105°; leicht löslich in Äther, Alkohol (K., *Am.* **31**, 657).

Oxim $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-isobutyrophenon und Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung (K., *Am.* **31**, 657). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°.

α-Brom-β.β-diphenyl-isobutyrophenon $C_{22}H_{19}OBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf das aus $C_6H_5 \cdot MgBr$ und α-Methyl-zimtsäure-methylester entstandene Reaktionsprodukt (K., *Am.* **36**, 534). Entsteht auch, in geringer Ausbeute, wenn eine Lösung der berechneten Mengen β.β-Diphenyl-isobutyrophenon und Brom auf dem Wasserbade erwärmt wird (K.). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 93°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Ligroin. — Wird durch konz. alkoh. Kalilauge tiefgreifend zersetzt. Bei vorsichtigem Zusatz von verd. wäßr. Kalilauge entsteht α-Oxy-β.β-diphenyl-isobutyrophenon (Syst. No. 756).

5. ***α-Oxo-α.β-diphenyl-γ-p-tolyl-propan, α-Phenyl-β-p-tolyl-propiophenon, ms-p-Tolubenzyl-desoxybenzoin*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

β-Chlor-α-phenyl-β-p-tolyl-propiophenon, ms-[α-Chlor-4-methyl-benzyl]-desoxybenzoin $C_{22}H_{19}OCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer eisgekühlten Lösung von 20 g Desoxybenzoin und 15 g p-Toluylaldehyd in 50 g Äther mit HCl (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3966). — Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 156°. — Verliert bei längerem Kochen mit Alkohol HCl. Liefert mit Kalilauge ein Gemisch der beiden stereoisomeren ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoine (S. 534). Zerfällt beim Destillieren unter vermindertem Druck glatt in 4-Methyl-stilben und Benzoylchlorid.

7. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{22}O$.

1. ***γ-Oxo-α.α.ε-triphenyl-pentan, α-Benzyl-α'-benzhydryl-aceton*** $C_{23}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.α.ε-triphenyl-pentan $C_{23}H_{20}OBr_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Brom auf eine Lösung von α-Benzhydryl-α'-benzal-aceton in Chloroform (KOHLER, *Am.* **38**, 544). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Alkohol, Äther.

2. ***α-Oxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan, β.δ-Diphenyl-valerophenon*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

δ.ε-Dibrom-α-oxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan, γ.δ-Dibrom-β.δ-diphenyl-valerophenon $C_{23}H_{20}OBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem β-Phenyl-β-styryl-propiophenon und Brom in Chloroform (KOHLER, *B.* **38**, 1205). — Prismen (aus Chloroform-Ligroin). F: 171°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin.

3. ***α-Oxo-α-phenyl-β.β-dibenzyl-propan, α.α-Dibenzyl-α-benzoyl-äthan, α.α-Dibenzyl-propiophenon*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus ω.ω-Dibenzyl-acetophenon, durch folgeweise Einw. von Natriumamid und Methyljodid in siedendem Xylol (HALLER, BAUER, *C. r.* **149**, 10). — Prismen (aus Alkohol). F: 61°. Kp: 255—257°. — Spaltet sich bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Toluol in α.α-Dibenzyl-propionsäure-amid und Benzol.

4. ***α-Oxo-α.γ.γ-triphenyl-pentan, β.β-Diphenyl-valerophenon*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Phenyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton (KOHLER, *Am.* **38**, 558). — Öl. Kp_{15}: 252°.

Oxim $C_{23}H_{23}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-valerophenon durch Oximierung (KOHLER, *Am.* **38**, 559). — Farblos. Gleicht dem Oxim des β.β-Diphenyl-butyrophenons.

5. ***α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-pentan, α.β-Diphenyl-valerophenon*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen (α- und β-Form) bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf eine jede der beiden stereoisomeren Formen des α.β-Diphenyl-valeronitrils (KOHLER, *Am.* **35**, 399). Aus Triphenylpentenyl-benzoat $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_2H_5$, oder dem entsprechenden Acetat (Bd. VI, S. 727) beim Verseifen mit KOH oder HCl; es scheint primär die niedrig schmelzende Form zu entstehen, welche aber leicht in die hochschmelzende übergeht (K., *Am.* **36**, 185, 186). Beide Formen entstehen aus Benzaldesoxybenzoin sowie aus Iso-benzaldesoxybenzoin durch Behandlung mit $C_2H_5\cdot MgBr$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Salzsäure (K., *Am.* **36**, 184).

α-Form. Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther.

β-Form. Platten (aus Ligroin + Äther). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

6. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, 2.4-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-desoxybenzoin und Benzylchlorid durch Natriumäthylat (WEGE, *B.* **24**, 3541). — Dickes Öl. Kp: 365—375°.

7. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan, 2.5-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-desoxybenzoin und Benzylchlorid durch Natriumäthylat (WEGE, *B.* **24**, 3542). — Krystalle. F: 60,5°. Kp: 370—308°.

8. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan, 3.4-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{23}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-desoxybenzoin und Benzylchlorid durch Natriumäthylat (WEGE, *B.* **24**, 3541). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°.

9. ***γ-Oxo-α-phenyl-β.γ-di-p-tolyl-propan, 4.4'-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{23}H_{22}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin und Benzylchlorid durch Natriumäthylat (STIERLIN, *B.* **22**, 383). — Nadeln. F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

8. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{24}O$.

1. ***α-Oxo-α.ε-diphenyl-γ-benzyl-pentan, δ-Phenyl-β-benzyl-valerophenon*** $C_{24}H_{24}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

δ.ε-Dibrom-α-oxo-α.ε-diphenyl-γ-benzyl-pentan, γ.δ-Dibrom-δ-phenyl-β-benzyl-valerophenon $C_{24}H_{22}OBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem β-Benzyl-β-styryl-propiophenon und Brom in Chloroform (KOHLER, *B.* **38**, 1206). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

2. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, 2.4.6-Trimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon, eso-[β.β-Diphenyl-propionyl]-mesitylen*** $C_{24}H_{24}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-ω-benzal-acetophenon bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 555). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Aceton, siedendem absol. Alkohol, schwer in Ligroin. — Geht bei der Einw. von Brom in Chloroform in eso-[α-Brom-β.β-diphenyl-propionyl]-mesitylen über.

β-Brom-γ-oxo-α.α-diphenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan, α-Brom-2.4.6-trimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon, eso-[α-Brom-β.β-diphenyl-propionyl]-mesitylen $C_{24}H_{23}OBr = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge Brom auf eine Lösung von eso-[β.β-Diphenyl-propionyl]-mesitylen in Chloroform (K., *Am.* **38**, 555). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in absol. Alkohol. — Geht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in 2.4.6-Trimethyl-ω-[diphenylmethylen]-acetophenon (S. 536) über.

3. ***α-Oxo-α.β-diphenyl-γ-p-cumyl-propan, α-Phenyl-β-p-cumyl-propiophenon, ms-Cuminyl-desoxybenzoin*** $C_{24}H_{24}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

γ-Chlor-α-oxo-$\alpha.\beta$-diphenyl-γ-p-cumyl-propan, β-Chlor-α-phenyl-β-p-cumyl-propiophenon $C_{24}H_{23}OCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen einer äther. Lösung von Desoxybenzoin und Cuminol mit HCl (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3967). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 142—143°. — Zerfällt bei etwa 200° in 4-Isopropyl-stilben und Benzoylchlorid.

4. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2.6-dibenzyliden-cyclohexen-(3)-on-(5), 2.6-Dibenzyliden-p-menthen-(3)-on-(5), 2.6-Dibenzal-p-menthen-(3)-on-(5)*** $C_{24}H_{24}O = CH_3\cdot HC{<}{\substack{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH}}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$[1]. *B.* Durch Kondensation von inakt. bezw. stark racemisiertem p-Menthen-(3)-on-(5) (S. 80) mit Benzaldehyd mittels Natriumäthylats (WALLACH, *A.* **305**, 273). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

Verbindung $C_{24}H_{26}O$ (?). *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dibenzyliden-p-menthen-(3)-on-(5) mit Eisessig und Zinkstaub (WALLACH, *A.* **305**, 274; W., Privatmitteilung). — Weiße Nadeln. F: 72—75°.

9. **γ-Oxo-$\alpha.\alpha.\varepsilon$-triphenyl-heptan** $C_{25}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf α-Benzhydryl-α'-benzal-aceton (KOHLER, *Am.* **38**, 547). Aus γ-Oxo-$\alpha.\varepsilon$-diphenyl-α-heptylen bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (K., *Am.* **38**, 545). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

β-Brom-γ-oxo-$\alpha.\alpha.\varepsilon$-triphenyl-heptan $C_{25}H_{25}OBr = (C_6H_5)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von trocknem Brom auf die aus γ-Oxo-$\alpha.\varepsilon$-diphenyl-α-heptylen und Phenylmagnesiumbromid in Äther entstehende Magnesiumverbindung (K., *Am.* **38**, 546). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, löslich in absol. Alkohol.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

1. **2-Oxo-1-benzyliden-acenaphthen, 2-Oxo-1-benzal-acenaphthen, Benzylidenacenaphthenon, Benzalacenaphthenon** $C_{19}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Acenaphthenon und Benzaldehyd mit etwas Natronlauge (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 204). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[Formel: $C_6H_5\cdot CH:C$—CO am Naphthalinring]

Oxim $C_{19}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:C_{12}H_6:N\cdot OH$. *B.* Aus Benzalacenaphthenon und Hydroxylamin in Alkohol (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 204). — F: 48°.

2. **Oxo-Verbindungen** $C_{20}H_{14}O$.

1. ***10-Oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Phenyl-anthron-(9), ms-Phenyl-anthron*** bezw. ***10-Oxy-9-phenyl-anthracen, 10-Phenyl-anthranol-(9), ms-Phenyl-anthranol*** $C_{20}H_{14}O = C_6H_4{<}{\substack{CH(C_6H_5)\\ CO}}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{\substack{C(C_6H_5)\\ C(OH)}}\right\}C_6H_4$. *B.* Beim Auflösen von Triphenylmethan-carbonsäure-(2) in 3 Tln. konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser, wäscht den Niederschlag mit kalter Sodalösung und krystallisiert aus absol. Alkohol um (BAEYER, *A.* **202**, 55). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 141—144°. Zersetzt sich zum größten Teil bei der Destillation. Mit gelber Farbe löslich in heißem Alkohol, Ligroin, Aceton; leicht löslich in Äther mit starker grüngelber Fluorescenz. Löst sich beim Erwärmen in verd. Ätzalkalien und Carbonaten. — Gibt beim Behandeln mit CrO_3 und Eisessig ms-Phenyl-oxanthranol $C_{20}H_{14}O_2$. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 9-Phenyl-anthracen und beim Erhitzen mit HI und rotem Phosphor auf 170° 9-Phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) $C_{20}H_{16}$. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° 10-Acetoxy-9-phenyl-anthracen.

Verbindung $C_{40}H_{30}O_2I_5 = 2\,C_{20}H_{14}O + 2\,HI + 3\,I$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die benzolische Lösung von ms-Phenyl-oxanthranol (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3341). Aus ms-Phenyl-anthron und benzolischer HI-Lösung (LIE.,

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von WALLACH (*A.* **397**, 216).

MAMLOCK, *B.* **38**, 1794). — Jodähnliche Krystalle. Löslich in heißem Eisessig oder Aceton unter Braunfärbung (LIE., G., LIN.). — Wasser scheidet aus der Lösung Phenylanthron ab (LIE., G., LIN.).

9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Chlor-ms-phenyl-anthron $C_{20}H_{13}OCl = C_6H_4<\overset{CCl(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung von ms-Phenyl-oxanthranol oder aus dieser Verbindung durch Einw. von PCl_5 (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3338). Aus 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)_2}{\underset{CO}{}}>O$ (Syst. No. 2471) und PCl_5 (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 876). — Farblose Nadeln. F: 168—169° (LIE., GL., LIN.), 164° (H., G.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, schwer in Ligroin (LIE., GL., LIN.). — Bei der Einw. von Quecksilber in Gegenwart von Sauerstoff entsteht ein Peroxyd (?) $(C_{20}H_{13}O_2)_2$ (?) (s. u.) (LIE., G., LIN.). Beim Schütteln mit Quecksilber in einer CO_2-Atmosphäre scheint eine Verbindung $C_{40}H_{26}O_3$ zu entstehen (LIE., GL., LIN.). Liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ ms.ms-Diphenyl-anthron (H., GU.). Reagiert mit Alkoholen unter Bildung der Alkyläther des ms-Phenyl-oxanthranols (H., GU., *Bl.* [3] **17**, 877); so entsteht beim Kochen mit Alkohol ms-Äthoxy-ms-phenyl-anthron (LIE., LIN., *B.* **38**, 1802). Kondensiert sich mit Phenol zu ms-Phenyl-ms-oxyphenyl-anthron (Syst. No. 761) (LIE., LIN., *B.* **38**, 1801, 3802), mit Resorcin zu ms-Phenyl-ms-[dioxyphenyl]-anthron (Syst. No. 788) (LIE., LIN., *B.* **38**, 1799). Reagiert mit p-Toluidin unter Bildung von ms-p-Toluidino-ms-phenyl-anthron (LIE., GL., LIN.).

Peroxyd (?) $(C_{20}H_{13}O_2)_2$ (?). *B.* Beim Schütteln von ms-Chlor-ms-phenyl-anthron in Benzollösung mit Quecksilber bei Gegenwart von Sauerstoff (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3340). — F: 219°. Schwer löslich in Benzol.

3-Chlor-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Chlor-10-[4-chlor-phenyl]-anthron-(9) $C_{20}H_{12}OCl_2 = C_6H_4<\overset{CH(C_6H_4Cl)}{\underset{CO}{}}>C_6H_3Cl$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-9-oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, *A.* **202**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 170°. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Äther mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und CS_2. — Geht durch Oxydationsmittel in 3-Chlor-9-oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) über und durch Natriumamalgam in 3-Chlor-10-oxy-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10). Liefert mit Brom ein flüssiges Bromderivat, das durch Feuchtigkeit sehr rasch unter Bildung von 3-Chlor-9-oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) zersetzt wird.

9-Brom-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Brom-ms-phenyl-anthron $C_{20}H_{13}OBr = C_6H_4<\overset{CBr(C_6H_5)}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$. *B.* Beim Leiten von Bromwasserstoff in die benzolische Lösung von ms-Phenyl-oxanthranol (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3338). — Nadeln. F: 145—147°.

2. ***2-Benzoyl-fluoren, Phenyl-[fluorenyl-(2)]-keton*** $C_{20}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FORTNER, *M.* **25**, 443. — *B.* Durch Kondensation von Fluoren mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (F., *M.* **23**, 922). Man läßt Fluoren auf die Doppelverbindung $C_6H_5\cdot COCl + AlCl_3$ in CS_2 einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_{20}H_{14}O + AlCl_3$ [braune Schuppen] mit Wasser (PERRIER, *M.* **24**, 591). Man stellt aus der Fluoren-carbonsäure-(2) (Syst. No. 953) mittels Thionylchlorids das Chlorid dar, erhitzt es mit Benzol und $AlCl_3$ und zersetzt das Produkt mit Wasser (F., *M.* **25**, 449). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126° (F., *M.* **25**, 449), 123° (P.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol (F., *M.* **23**, 922). — Wird durch Natriumdichromat in Eisessig zu 2-Benzoyl-fluorenon oxydiert (F., *M.* **23**, 926). Die Reduktion mit Natriumamalgam führt zu 2-[α-Oxy-benzyl]-fluoren (P.). Durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht 2-Benzyl-fluoren (F., *M.* **23**, 925).

CH_2 ... $\cdot CO\cdot C_6H_5$

Phenyl-[fluorenyl-(2)]-ketoxim $C_{20}H_{15}ON = C_{13}H_9\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-Benzoyl-fluoren mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (FORTNER, *M.* **23**, 923). — Schwach rosa gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 199° und schmilzt bei 205° (F.). F: 208° (PERRIER, *M.* **24**, 591).

3. ***9-Benzoyl-fluoren, Phenyl-[fluorenyl-(9)]-keton*** $C_{20}H_{14}O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäureäthylester, Natrium und Fluoren beim Erwärmen (WERNER, *B.* **39**, 1287). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 138°.

9-Brom-9-benzoyl-fluoren $C_{20}H_{13}OBr = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Benzoyl-fluoren durch Brom in Chloroform bei Gegenwart von etwas PBr_5 (WERNER, *B.* **39**, 1288). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 145°. — Liefert beim Kochen mit Methylalkohol 9-Methoxy-9-benzoyl-fluoren.

3. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O$.

1. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-α-propylen, Phenyl-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton, ω-[Diphenylmethylen]-acetophenon, β-Phenyl-chalkon*** $C_{21}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Durch Kochen von α-Brom-β.β-diphenyl-propiophenon (S. 525) mit alkoh. Kali (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 41). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf β-Phenyl-zimtsäure-nitril nach GRIGNARD (K., *Am.* **35**, 403). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (K., J.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, bald tiefrot werdender Färbung (K., J.). — Wird durch $KMnO_4$ zu Benzophenon, Benzoesäure und CO_2 oxydiert (K., J.). Gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther neben anderen Produkten β.β-Diphenyl-valerophenon (S. 527) (K., *Am.* **38**, 558), bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid dagegen γ-Oxy-α.α.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen und Tetraphenylallen (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **39**, 1034; K.).

2. ***γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylene, Phenyl-[α.β-diphenyl-vinyl]-ketone, ω-Phenyl-ω-benzal-acetophenone, α-Phenyl-chalkone*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) ***Höherschmelzendes γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylen, Benzaldesoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Desoxybenzoin in einem Gemisch aus 25 g Benzaldehyd und dem gleichen Vol. Alkohol bei 0° mit der Lösung von 2 g KOH in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser und läßt das Reaktionsgemisch 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen; man kocht das auskrystallisierte Gemisch von Benzaldesoxybenzoin und Benzamaronen mit wenig Alkohol aus, der das Benzaldesoxybenzoin löst (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 442). Aus Benzaldehyd und Desoxybenzoin durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100°, neben Isobenzaldesoxybenzoin (KOHLER, *Am.* **36**, 182; vgl. STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3911). Beim Eintragen von ms-[α-Chlorbenzyl]-desoxybenzoin in heiße konz. Kalilauge (KLAGES, KNOE., *B.* **26**, 449). Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α-Phenyl-zimtsäure-nitril nach dem GRIGNARDschen Verfahren (KOH., *Am.* **35**, 400). Entsteht neben Isobenzaldesoxybenzoin bei der Destillation von Benzamaron (Syst. No. 692) (KLINGEMANN, *A.* **275**, 59; vgl. ST., N., *B.* **34**, 3905). Aus dem Isobenzaldesoxybenzoin (S. 532) durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff in Benzol, durch Erhitzen auf 160°, durch Kochen mit etwas Jod in Benzollösung oder durch Belichten der jodhaltigen Benzollösung bei Zimmertemperatur (ST., N., *B.* **34**, 3905, 3910). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BUSZ, *A.* **275**, 61; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 318). F: 100° (KNOE., W.), 101—102° (KLI.; ST., N.), 102° (KOH., *Am.* **35**, 401). Flüchtig mit Benzol- und Petroläther-Dämpfen (ST., N.). Sehr leicht löslich in kaltem CS_2, Eisessig und Benzol und in heißem Alkohol (KNOE., W.). — Wird durch Erhitzen, durch Kochen der mit etwas Jod versetzten benzolischen Lösung, sowie durch trocknen Chlorwasserstoff in Benzol teilweise in Isobenzaldesoxybenzoin umgelagert (ST., N.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure, p-Nitro-benzoesäure und p-Nitrobenzil (ST., N.). Die Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert ms-Benzyl-desoxybenzoin (KLI.). Durch Anlagerung von HCl entsteht ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin (ST., N.). Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure (Syst. No. 692) (KLI.). Benzaldesoxybenzoin gibt mit Äthylmercaptan in mit HCl gesättigtem Eisessig Phenyl-[β-äthylthio-α.β-diphenyl-äthyl]-keton (POSNER, *B.* **37**, 505), mit Thiophenol in Gegenwart von Piperidin die Verbindung Phenyl-[β-phenylthio-α.β-diphenyl-äthyl]-keton (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 464). Kondensiert sich bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Natriumäthylat mit Desoxybenzoin zu Benzamaron (KNOE., W.; ST., N.), desgl. mit Benzylcyanid zu α.β.γ-Triphenyl-γ-benzoyl-buttersäure-nitril (Syst. No. 1307) (KNOE., W.). Verbindet sich mit Phenylhydrazin (KNOE., W.; KLI.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid eine Magnesiumverbindung, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure ein Gemisch der beiden stereoisomeren α.β-Diphenyl-valerophenone gibt; intermediär entsteht ein Gemisch von Enolen $(C_2H_5)(C_6H_5)CH\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$, welches durch Luftoxydation in zwei stereoisomere Peroxyde

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)(C_6H_5)CH\cdot C(C_6H_5)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}O\end{array}$$

übergeführt werden kann (KOH., *Am.* **36**, 184). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid eine Magnesiumverbindung, welche bei der Zersetzung zunächst

[1]) Mit β-Phenyl-chalkon identisch sein könnte eine im Anschluß an cis-α.β-Dibenzoyl-styrol (Syst. No. 685) aufgeführte Verbindung $C_{21}H_{16}O$. Redaktion dieses Handbuches.

das Enol $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$ gibt; das Enol lagert sich leicht in α.β.β-Triphenyl-propiophenon um (KOH., *Am.* **36**, 191). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; wird die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit ohne Niederschlag (ST., N.).

Oxim $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$, vielleicht auch $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH - C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH-O-N\end{array}$. *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin (S. 531) durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Alkalien.

b) ***Niedrigerschmelzendes γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-α-propylen, Iso-benzaldesoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin (S. 531) durch Einw. von trocknem HCl in Benzol oder durch Erhitzen (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3905, 3908). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoin, neben ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin und anderen Produkten (ST., N.); wird die Reaktion bei 100° ausgeführt, so entsteht neben Iso-benzaldesoxybenzoin kein ms-[α-Chlor-benzyl]-desoxybenzoin, sondern Benzaldesoxybenzoin (KOHLER, *Am.* **36**, 182). Entsteht neben Benzaldesoxybenzoin bei der Destillation von Benzamaron (KLINGEMANN, *A.* **275**, 64; vgl. ST., N.). — Krystallisiert aus Alkohol und anderen Flüssigkeiten bei raschem Abkühlen in farblosen Nadeln, die sich bei längerem Stehen in gelbe Säulen verwandeln. Die gelben Krystalle sind monoklin prismatisch (BUSZ, *A.* **275**, 62; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 318). Beide Formen schmelzen bei 88—89° (ST., N.; KL.). Leichter löslich als das Isomere (ST., N.). Flüchtig mit Benzol- und Petroläther-Dämpfen (ST., N.). — Wird durch Erhitzen, durch Sieden der mit etwas Jod versetzten benzolischen Lösung, durch Belichtung der letzteren sowie durch Einw. von HCl teilweise in Benzaldesoxybenzoin umgewandelt (ST., N.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und 4-Nitro-benzil (ST., N.). Reagiert mit Brom, sowie mit HCl schwerer als das Isomere, liefert aber dieselben Additionsprodukte wie dieses (ST., N.). Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht Amarsäure (KL.). Mit Desoxybenzoin und alkoh. Natriumäthylat entsteht erst beim Kochen Benzamaron (ST., N.). Mit Phenylhydrazin entsteht bei 12-stdg. Kochen in Alkohol das Phenylhydrazon des Benzaldesoxybenzoins (ST., N.). Bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid entsteht dasselbe Reaktionsprodukt wie aus Benzaldesoxybenzoin (s. o.) (KOH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die nach wenigen Sekunden in Violett, später in Dunkelgrün umschlägt; auf Zusatz von Wasser entsteht eine orangerote Lösung (ST., N.).

γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[2-chlor-phenyl]-α-propylene, ω-Phenyl-ω-[2-chlor-benzal]-acetophenone, ms-[2-Chlor-benzal]-desoxybenzoine $C_{21}H_{15}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Ein Gemisch der α- und β-Form entsteht durch Einw. von konz. Kalilauge und etwas Alkohol auf ms-[2.α-Dichlor-benzyl]-desoxybenzoin (S. 525) (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3970).

α-Form. Rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

β-Form. Nädelchen (aus Alkohol). F: 92°.

Beide Stereoisomere liefern mit Chlorwasserstoff ms-[2.α-Dichlor-benzyl]-desoxybenzoin zurück und geben mit Phenylhydrazin das gleiche Hydrazon.

3. ***γ-Oxo-α.α.β-triphenyl-α-propylen, Triphenylacrolein*** $C_{21}H_{16}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus α.α.β.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien mittels $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig auf dem Wasserbade (STAUDINGER, *B.* **42**, 4260). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 175°.

4. ***α-Oxo-β.γ.γ-triphenyl-α-propylen, Phenyl-benzhydryl-keten*** $C_{21}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):CO$.

Acetat des Monomethylacetals $C_{24}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die absol.-äther. Lösung der Magnesiumverbindung aus Phenylmagnesiumbromid und α-Phenyl-zimtsäure-methylester (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 157). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 75°. — Wird leicht zu Essigsäure und α.β.β-Triphenyl-propionsäure-methylester verseift.

5. ***10-Oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Benzyl-anthron-(9), ms-Benzyl-anthron*** bezw. ***10-Oxy-9-benzyl-anthracen, 10-Benzyl-anthranol-(9), ms-Benzyl-anthranol*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(CH_2\cdot C_6H_5)\\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_6H_5)\\ C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Aus ms-[α-Brom-benzal]-anthron, gelöst in Alkohol, und

Natriumamalgam (BACH, *B.* **23**, 2529). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Oxydiert sich an der Luft zu ms-Benzyl-oxanthranol.

9-Chlor-10-oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Chlor-ms-benzyl-anthron $C_{21}H_{15}OCl = C_6H_4<\frac{CCl(CH_2 \cdot C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus ms-Benzyl-oxanthranol mit PCl_5 (BACH, *B.* **23**, 2527). — Blättchen (aus Ligroin). F: 95—102°. Die Lösung in Benzol fluoresciert blau. — Wasser spaltet HCl ab.

10-Oxo-9-[α.α-dichlor-benzyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α.α-Dichlor-benzyl]-anthron $C_{21}H_{14}OCl_2 = C_6H_4<\frac{CH(CCl_2 \cdot C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranol mit Phenylchloroform in Toluol und Behandeln des sich beim Erkalten abscheidenden braunroten Pulvers mit siedendem Aceton, wobei etwas Dihydrodianthron ungelöst zurückbleibt (PADOVA, *C. r.* **149**, 217; *A. ch.* [8] **19**, 415). — Prismen (aus Aceton). F: 158—159°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, Xylol und Toluol. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Pyridin unter Abspaltung von HCl in ms-[α-Chlor-benzal]-anthron (S. 538) über.

9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-benzyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Brom-ms-[α-brom-benzyl]-anthron, Dehydrobenzyloxanthranol-dibromid $C_{21}H_{14}OBr_2 = C_6H_4<\frac{CBr(CHBr \cdot C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Stehen von 1 Mol.-Gew. Dehydrobenzyloxanthranol (S. 538), gelöst in CS_2, mit 1 Mol.-Gew. Brom (BACH, *B.* **23**, 1569). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Eisessig. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht ms-[α-Brom-benzal]-anthron (S. 539).

6. ***9-Benzoyl-anthracen-dihydrid-(9.10), Phenyl-[9.10-dihydro-anthranyl]-keton, ms-Dihydro-α-anthraphenon*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4<\frac{CH(CO \cdot C_6H_5)}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von α-Anthraphenon (S. 538), sowie von x-Nitro-α-anthraphenon (S. 538) mit Zinkstaub in Eisessig (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon oxydiert.

7. ***10-Oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 3-Methyl-10-phenyl-anthron-(9)*** bezw. ***10-Oxy-2-methyl-9-phenyl-anthracen, 3-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4<\frac{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_3 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 956) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; man gießt in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisiert ihn wiederholt aus Alkohol um (HEMILIAN, *B.* **16**, 2365). — Hellgelbe glänzende Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 130° dunkelbraun und schmilzt bei 156—157°. Löslich in Äther, siedendem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in kochenden. — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig Methyl-phenyl-oxanthranol $C_{21}H_{16}O_2$. Beim Glühen mit Zinkstaub wird 2-Methyl-9-phenyl-anthracen gebildet.

8. ***9-Oxo-2-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10-phenyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-methyl-10-phenyl-anthracen, 2-Methyl-10-phenyl-anthranol-(9)*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_4<\frac{CH(C_6H_5)}{CO}>C_6H_3 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 956) mit konz. Schwefelsäure (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 980). — Gelbe, leicht veränderliche Krystalle.

9. ***x-Phenacetyl-fluoren, β-Oxo-α-phenyl-β-[fluorenyl-(x)]-äthan, Benzyl-[fluorenyl-(x)]-keton*** $C_{21}H_{16}O = C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Fluoren, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* **21**, 1341). — Tafeln. F: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Liefert mit Natriumäthylat und Benzylchlorid x-[α.β-Diphenyl-propionyl]-fluoren (S. 550).

4. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O$.

1. ***γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylene, α-Phenacetyl-stilbene, Benzal-dibenzylketone, Benzyl-[α.β-diphenyl-vinyl]-ketone*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

a) ***γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen vom Schmelzpunkt 86°*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 668. — *B.* Entsteht bisweilen, neben dem bei 162° schmelzenden γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen (s. u.), bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Chlor-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan (S. 526) (G., KNÖPFER, *M.* **20**, 735; G., SPITZAUER, *M.* **24**, 727). — Weiße Blättchen. F: 86° (G., KN.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe (G., S.). Addiert in Chloroform kein Brom (G., KN.).

Oxim $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des bei 86° schmelzenden Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 741). — Glasige Prismen. F: 158°.

b) ***γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen vom Schmelzpunkt 162°*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Wird gewöhnlich bei der Behandlung von α-Chlor-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan (S. 526) mit alkoh. Kali erhalten (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 742). Die Abspaltung von HCl verläuft quantitativ schon in der Kälte, wenn man eine alkoh. Lösung der Verbindung mit der theoretischen Menge Alkali in wäßr. Lösung versetzt (G., SPITZAUER, *M.* **24**, 727). In ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Dibenzylketon und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd leitet man 2 Mol.-Gew. HCl und läßt 48 Stdn. in einem geschlossenen Gefäß stehen (G., SP.). — Prismen (aus Methylalkohol). Erweicht bei 156°, ist völlig geschmolzen bei 162° (G., SP.). Sehr wenig löslich in Äthyl- und Methylalkohol (G., KN.; G., SP.).

c) ***Derivate von γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, ***deren konfigurative Beziehungen zu den unter a) und b) beschriebenen Verbindungen nicht bekannt sind.***

γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-α-butylen, [4-Chlor-benzal]-dibenzylketon $C_{22}H_{17}OCl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-butan durch Erhitzen auf 190° unter vermindertem Druck (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-α-butylen, [2-Nitro-benzal]-dibenzylketon $C_{22}H_{17}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[2-nitro-phenyl]-butan im Vakuum auf ca. 200° (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 12).

γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α-butylen, [4-Nitro-benzal]-dibenzylketon $C_{22}H_{17}O_3N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-nitro-phenyl]-butan bei 14 mm Druck auf 165° (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 4). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

2. ***δ-Oxo-α.γ.δ-triphenyl-α-butylen, ω-Phenyl-ω-styryl-acetophenon, α-Phenyl-β-benzal-propiophenon, ms-Styryl-desoxybenzoin*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man bringt Phenylmagnesiumbromid in Äther mit α.β-Diphenyl-γ-benzal-butyrophenon zur Reaktion, zersetzt in der üblichen Weise und destilliert das ölige Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (REIMER, REINOLDS, *Am.* **40**, 439). — Nadeln (aus Ligroin). F: 134—135°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, ziemlich in Äther, Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure.

3. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-p-tolyl-α-propylene, 4-Methyl-α′-benzoyl-stilbene, 4-Methyl-α-phenyl-chalkone, ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoine*** $C_{22}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzendes ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoin (α-Form). *B.* Entsteht im Gemisch mit der stereoisomeren β-Form durch Eintragen von 5 g ms-[α-Chlor-4-methyl-benzyl]-desoxybenzoin in eine siedende Lösung von 3 Tln. KOH in 1 Tl. Wasser (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3966). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 95°. — Liefert mit Chlorwasserstoff in Äther ms-[α-Chlor-4-methyl-benzyl]-desoxybenzoin und mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 187° (Syst. No. 1964).

b) Niedrigerschmelzendes ms-[4-Methyl-benzal]-desoxybenzoin (β-Form). *B.* s. o. bei der α-Form. — Krystalle. F: 78°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig (K., T.). — Liefert mit Chlorwasserstoff in Äther ms-[α-Chlor-4-methyl-benzyl]-desoxybenzoin und mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylhydrazon wie die α-Form (K., T.).

4. ***9-Oxo-2-methyl-10-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10-p-tolyl-anthron-(9)*** bezw. ***9-Oxy-2-methyl-10-p-tolyl-anthracen, 2-Methyl-10-p-tolyl-anthranol-(9)*** $C_{22}H_{18}O = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_4\cdot CH_3)}{CO}}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot CH_3)}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von 4′.4″-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 975; LIMPRICHT, *A.* **299**, 290). Beim

Gießen in kaltes Wasser scheiden sich krystallinische Gebilde, F: 117°, ab, die an der Luft bei steigendem Schmelzpunkt in das entsprechende Oxanthranol übergehen (L.).

5. ***1-Phenyl-3-[3-phenyl-cyclopenten-(2)-yliden]-cyclopenten-(5)-on-(4)***
$C_{22}H_{18}O = \begin{matrix} HC{-}{-}CO \\ \| \\ C_6H_5\cdot C{-}CH_2 \end{matrix} > C:C < \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ | \\ CH{=}C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von wenig NaOH auf 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) in Alkohol (Borsche, Menz, *B.* **41**, 200). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol). *F: 195—196°. Schwer löslich, auch in konz. Schwefelsäure.* Die Lösung in Schwefelsäure ist tiefrot und fluoresciert grün; durch Wasser wird das Keton aus dieser Lösung in rötlichen Flocken gefällt. — Verbindet sich mit 2 Mol. HCl.

Verbindung $C_{22}H_{20}OCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 1-Phenyl-3-[3-phenyl-cyclopenten-(2)-yliden]-cyclopenten-(5)-on-(4) unter Ausschluß von Feuchtigkeit (Borsche, Menz, *B.* **41**, 200). — Luftbeständige dunkelrote Substanz. — Wird durch Wasser in Keton und HCl zerlegt.

5. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O$.

1. ***ε-Oxo-α.α.ε-triphenyl-α-amylen, α.α-Diphenyl-δ-benzoyl-α-butylen, γ-Diphenylmethylen-butyrophenon*** $C_{23}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glutarsäuredimethylester und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid; man behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasserdampf (Fuss, *B.* **41**, 2985). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 176°. Durch Spuren des Ketons wird Schwefelsäure blaugrün gefärbt; konzentriertere Lösungen sind in der Durchsicht rot, in der Aufsicht blaugrün; die Färbung rührt von einem Kondensationsprodukt her. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

2. ***γ-Oxo-α.ε.ε-triphenyl-α-amylen, α.α-Diphenyl-β-cinnamoyl-äthan, α-Benzhydryl-α'-benzal-aceton*** $C_{23}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzalaceton bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Säure (Kohler, *Am.* **38**, 544). — Blaßgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in siedendem absol. Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Geht bei der Einw. von Brom in Chloroform in δ.ε-Dibrom-γ-oxo-α.α.ε-triphenyl-pentan über. Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther γ-Oxo-α.α.ε-triphenyl-heptan, bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan.

Oxim $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus γ-Oxo-α.ε.ε-triphenyl-α-amylen durch Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und fester Soda (Kohler, *Am.* **38**, 544). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

3. ***ε-Oxo-α.γ.ε-triphenyl-α-amylen, α.γ-Diphenyl-δ-benzoyl-α-butylen, β-Phenyl-β-styryl-propiophenon, β-Phenyl-γ-benzal-butyrophenon*** $C_{23}H_{20}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamal-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure (Kohler, *B.* **38**, 1204). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 93°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Alkohol, Aceton, Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Wird von $KMnO_4$ in Aceton zu α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure und Benzoesäure oxydiert.

Oxim $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von β-Phenyl-γ-benzal-butyrophenon mit KOH und salzsaurem Hydroxylamin (Kohler, *B.* **38**, 1205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, leicht in HCl.

4. ***1.3-Dicinnamal-cyclopentanon-(2)*** $C_{23}H_{20}O = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \\ | \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > CO$.
B. Aus Cyclopentanon und Zimtaldehyd in Alkohol mittels Alkali (Vorländer, Hobohm, *B.* **29**, 1838). — F: 225° (V., Mumme, *B.* **36**, 1478 Anm. 1), 222,5° (Wallach, *C.* **1908** I, 639). Absorptionsspektrum: Stobbe, Haertel, *A.* **370**, 94, 102. Basizität gegen starke Säuren: St., Hae., *A.* **370**, 124. Addiert bei +15° 2 Mol. HCl, bei —75° $4^1/_2$ Mol. HCl (St., Hae., *A.* **370**, 114). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (W.).

$C_{23}H_{20}O + 2HCl$. Blauschwarz (Vorländer, Mumme, *B.* **36**, 1478; St., Hae., *A.* **370**, 114). — $C_{23}H_{20}O + 4^1/_2 HCl$ (St., Hae., *A.* **370**, 114). — $C_{23}H_{20}O + 2HBr$. Schwarz, grünglänzend (Vorländer, Hayakawa, *B.* **36**, 3545). — Verbindung mit Chloressigsäure $C_{23}H_{20}O + C_2H_3O_2Cl$. Orangerot. F: 158° (St., Hae., *A.* **370**, 106). — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{23}H_{20}O + 2C_2H_2O_2Cl_2$. Schwarz. F: 89° (St., Hae., *A.* **370**, 106).

6. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{22}O$.

1. ***ε-Oxo-α.δ.ζ-triphenyl-α-hexylen, α.δ-Diphenyl-δ-phenacetyl-α-butylen, Cinnamyl-dibenzylketon, α.α'-Diphenyl-α-cinnamyl-aceton*** $C_{24}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

γ-Chlor-ε-oxo-α.δ.ζ-triphenyl-α-hexylen, [Chlor-cinnamyl]-dibenzylketon $C_{24}H_{21}OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Dibenzylketon und Zimtaldehyd unter Kühlung (HERTZKA, *M.* **26**, 241). — Krystalle. F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***ε-Oxo-α.ε-diphenyl-γ-benzyl-α-amylen, α.δ-Diphenyl-γ-phenacyl-α-butylen, γ-Phenyl-β-styryl-butyrophenon, β-Benzyl-β-styryl-propiophenon*** $C_{24}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, *B.* **38**, 1205. — *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Benzylmagnesiumchlorid nach dem GRIGNARDschen Verfahren (BAUER, *B.* **38**, 689). — Nadeln. F: 124—125° (B.). Ziemlich löslich in Alkohol, Ligroin, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (B.). — Wird von $KMnO_4$ in Aceton zu α-Benzyl-β-benzoyl-propionsäure oxydiert (K.). Geht beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure in das isomere 1-Phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan (?) (s. u.) über (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1918).

Oxim $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von ε-Oxo-α.ε-diphenyl-γ-benzyl-α-amylen in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (KOHLER, *B.* **38**, 1206). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform.

β-Benzyl-β-styryl-4-brom-propiophenon $C_{24}H_{21}OBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-ω-cinnamal-acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid nach dem GRIGNARDschen Verfahren (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1921). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Petroläther; unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht das isomere 1-Phenyl-3-benzyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclobutan (?) (S. 537.)

3. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trimethyl-ω-[diphenylmethylen]-acetophenon*** $C_{24}H_{22}O = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Brom-2.4.6-trimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (KOHLER, *Am.* **38**, 556). — Dunkelgelbe Platten (aus Ligroin). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

4. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylene, ω-Phenyl-ω-cuminal-acetophenone, ms-Cuminal-desoxybenzoine*** $C_{24}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Ein Gemisch der α- und β-Form entsteht neben kleinen Mengen α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-pentan durch Kochen von ms-[α-Chlor-4-isopropyl-benzyl]-desoxybenzoin mit konz. Kalilauge (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3968).

α-Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

β-Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rotgelb.

Mit Chlorwasserstoff in Äther liefern beide Stereoisomere das ms-[α-Chlor-4-isopropyl-benzyl]-desoxybenzoin zurück, wobei die β-Form langsamer reagiert als die α-Form.

5. ***1.3-Dicinnamal-cyclohexanon-(2)*** $C_{24}H_{22}O = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\\CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus Cyclohexanon und Zimtaldehyd in Alkohol mittels Natronlauge (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). — F: 180°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

6. ***1-Methyl-2.4-dicinnamal-cyclopentanon-(3)*** $C_{24}H_{22}O = \begin{matrix}CH_3 \cdot HC—C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\\H_2C—C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Zimtaldehyd in Alkohol mittels Natronlauge (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). — F: 153,5°.

7. ***1-Phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan (?)*** $C_{24}H_{22}O = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot HC—CH_2\\C_6H_5 \cdot CO \cdot HC—CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$ (?). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Durch

1-stdg. Erwärmen von β-Benzyl-β-styryl-propiophenon (S. 536) mit Eisessig und Schwefelsäure (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1918). — Blättchen (aus Alkohol). F: 117°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird durch Permanganat in Aceton nicht verändert, beim Kochen mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung aber fast völlig zu CO_2 oxydiert. Beständig gegen Kali bei 200°; bei höchstens 300° bildet sich Benzoesäure und γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure (?); über 300° wurden Benzoesäure und Benzol erhalten.

Oxim $C_{24}H_{23}ON = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)C_4H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1-Phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan mit Hydroxylamin in Alkohol (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1919). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin; unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-benzyl-2-[4-brom-benzoyl]-cyclobutan (?) $C_{24}H_{21}OBr$ = $\begin{matrix} & C_6H_5\cdot HC-CH_2 \\ C_6H_4Br\cdot CO\cdot & HC-CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus β-Benzyl-β-styryl-4-brom-propiophenon (S. 536) beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1921). — Blättchen. F: 112°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther.

x-Brom-[1-phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan (?)] mit unbekannter Stellung des Bromatoms $C_{24}H_{21}OBr$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-Phenyl-3-benzyl-2-benzoyl-cyclobutan (?) in Tetrachlorkohlenstoff (BAUER, BREIT, *B.* **39**, 1919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, Äther, Ligroin; unlöslich in Wasser.

7. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{24}O$.

1. ***1.3-Dicinnamal-cycloheptanon-(2)*** $C_{25}H_{24}O$ = $\begin{matrix} H_2C-CH_2-C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \\ H_2C-CH_2-C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Aus Cycloheptanon und Zimtaldehyd in Alkohol mittels Natronlauge (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). — F: 198°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

2. ***1-Methyl-2.4-dicinnamal-cyclohexanone-(3)*** $C_{25}H_{24}O$ = $H_2C<\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \\ CH_2-C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}>CO$.

a) 1-Methyl-2.4-dicinnamal-cyclohexanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3). *B.* Analog dem vorstehenden Isomeren (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). — F: 150,5°.

b) 1-Methyl-2.4-dicinnamal-cyclohexanon-(3) aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3). *B.* Analog dem vorstehenden Isomeren (W.). — F: 135°.

3. ***1-Methyl-3.5-dicinnamal-cyclohexanon-(4)*** $C_{25}H_{24}O$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \\ CH_2\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}>CO$. *B.* Analog den vorstehenden Isomeren (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). — F: 163—164°.

4. ***10-Oxo-9-isoamyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Isoamyl-10-phenyl-anthron-(9), ms-Isoamyl-ms-phenyl-anthron*** $C_{25}H_{24}O$ = $C_6H_4<\begin{matrix} C(C_5H_{11})(C_6H_5) \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus ms-Chlor-ms-isoamyl-anthron, Benzol und $AlCl_3$ (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2870). — Farblose Säulen (aus Alkohol). F: 139°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin. — Beim Kochen mit HI und Phosphor entsteht 9-Isoamyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10).

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O$.

1. ***3-Oxo-1.2-diphenyl-inden, 1.2-Diphenyl-inden-(1)-on-(3), Diphenylindon*** $C_{21}H_{14}O = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_5) \\ CO \end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Triphenylacrylsäure-methylester bei 8—10-stdg. Erhitzen von 165 g Phenylessigsäure-methylester und 250 g Benzophenonchlorid auf 220—230° (V. MEYER, WEIL, *B.* **30**, 1281; vgl. HEYL, V. M., *B.* **28**, 2786; DAHL, *B.* **29**, 2839, 2842). Aus Triphenylacrylsäure durch 2—3-stdg. Erhitzen mit

$ZnCl_2$ auf 200° (V. M., W.). Aus o-[α.β-Diphenyl-vinyl]-benzoesäure (Syst. No. 957) durch 2—3-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200° (V. M., W.). — Dunkelorangerote Krystalle (aus Ligroin). F: 150—151° (H., V. M.). — Gibt beim Erhitzen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 150—160° α.α.β-Triphenyl-propan (D.). Liefert beim Verschmelzen mit KOH unter Zusatz von etwas Wasser o-[α.β-Diphenyl-vinyl]-benzoesäure (D.; V. M., W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Gelbrot übergeht (H., V. M.).

2. ***1 oder 2-Benzoyl-anthracen, Phenyl-anthryl-(1 oder 2)-keton, β-Anthraphenon*** $C_{21}H_{14}O$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Neben α- und γ-Anthraphenon aus Anthracen und Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (PERRIER, *B.* **33**, 816). — Weiße Nadeln. F: 75°.

$CO\cdot C_6H_5$ oder $\cdot CO\cdot C_6H_5$

3. ***1 oder 2-Benzoyl-anthracen, Phenyl-anthryl-(1 oder 2)-keton, γ-Anthraphenon*** $C_{21}H_{14}O$, s. nebenst. Formeln. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Weiße Schuppen. F: 203°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Toluol (P., *B.* **33**, 816).

$CO\cdot C_6H_5$ oder $\cdot CO\cdot C_6H_5$

4. ***9-Benzoyl-anthracen, Phenyl-anthranyl-keton, α-Anthraphenon*** $C_{21}H_{14}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CO\cdot C_6H_5)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Neben β- und γ-Anthraphenon (PERRIER, *B.* **33**, 816) bei der Kondensation des Anthracens mit Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **32**, 2249). Die Ausbeute an reinem α-Anthraphenon erhöht sich, wenn man zur Kondensation ein Gemisch von $AlCl_3$ mit (ca. 10%) des Hydrats $AlCl_3 + 6H_2O$ verwendet (L., KEPPICH, *B.* **33**, 3087). — *Darst.* Eine Suspension von 190 g Anthracen in 1900 g CS_2 wird mit 200 g Benzoylchlorid versetzt und nach Zusatz von 5 g Zinkstaub bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung ca. 480 Stdn. im Sieden erhalten; dann destilliert man CS_2 ab, kocht den getrockneten Rückstand mit Natronlauge, extrahiert mit Wasser, krystallisiert das Unlösliche aus Xylol um und wäscht die Krystalle mit Äther (L., POLLAK, *B.* **34**, 2766). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigester). Monoklin prismatisch (VON LANG, *B.* **33**, 3088; *Z. Kr.* **40**, 639; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 445). F: 148° (L., K.), 143° (P.). — Wird von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon und Benzoesäure oxydiert (L., K.). Wird von Zinkstaub in Eisessig zu 9-Benzoyl-anthracen-dihydrid-(9.10) reduziert (L., K.).

x-Nitro-α-anthraphenon $C_{21}H_{13}O_3N = C_{21}H_{13}O(NO_2)$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf in Eisessig gelöstes α-Anthraphenon (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3090). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 174°. — Bei der Oxydation entsteht Anthrachinon. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu 9-Benzoyl-anthracen-dihydrid-(9.10) reduziert.

5. ***10-Oxo-9-benzyliden-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Oxo-9-benzal-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Benzyliden-anthron, ms-Benzal-anthron, Dehydrobenzyloxanthranol*** $C_{21}H_{14}O = C_6H_4<\begin{matrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 17,5 g Anthron (S. 473), 9,5 g Benzaldehyd, 60 ccm Pyridin und 30 Tropfen Piperidin am Rückflußkühler, neben anderen Produkten (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 859; P., *A. ch.* [8] **19**, 378). Man erwärmt 1 Tl. 9-Oxy-10-oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Benzyloxanthranol, Syst. No. 757) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure 10 Minuten lang auf ca. 70°, läßt erkalten, gießt in wenig Alkohol und fällt mit Wasser (LEVI, *B.* **18**, 2153). Durch Einleiten von HCl in eine 100° heiße Lösung von Benzyloxanthranol in Eisessig und Fällen des Reaktionsproduktes mit Wasser (H., P.; P.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (L.). Sublimiert unzersetzt (L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (L.), löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin (H., P.; P.). Die Lösungen in Alkohol und Chloroform fluorescieren schwach grün (P.). — Chromsäure (in Eisessig) oxydiert zu Anthrachinon (L.; P.).

10-Oxo-9-[α-chlor-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α-Chlor-benzal]-anthron $C_{21}H_{13}OCl = C_6H_4<\begin{matrix}C(:CCl\cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus ms-[α.α-Dichlor-benzyl]-anthron und siedendem Pyridin (PADOVA, *C. r.* **149**, 218; *A. ch.* [8] **19**, 417). — Schwach rosa gefärbte Prismen (aus Methylalkohol). Sintert bei 128°, schmilzt bei 130—131°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Wird durch konz. Schwefelsäure dunkelrot gefärbt.

10-Oxo-9-[α-brom-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α-Brom-benzal]-anthron $C_{21}H_{13}OBr = C_6H_4<\underset{CO}{C(:CBr\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-benzyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) mit verd. Alkohol (BACH, *B.* **23**, 1569). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 254° (B., *B.* **23**, 1569). Sublimiert in gelben Nadeln. Natriumamalgam reduziert in alkoh. Lösung zu ms-Benzyl-anthranol (ms-Benzyl-anthron, S. 532) (B., *B.* **23**, 2529). Mit Natriumäthylat entsteht in alkoh. Lösung ms-[α-Äthoxy-benzal]-anthron (Syst. No. 758) (B., *B.* **23**, 2529).

10-Oxo-9-[3-nitro-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[3-Nitro-benzal]-anthron $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4<\underset{CO}{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von m-Nitrobenzaldehyd auf Anthranol in Pyridinlösung in Gegenwart von Piperidin (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 861; P., *A. ch.* [8] **19**, 383). — Krystalle (aus Benzol). F: 165,5—166,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol, Pyridin, schwer in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Ligroin.

6. ***a-Oxo-{di-[naphthyl-(1)]-methan}, 1-α-Naphthoyl-naphthalin, α.α-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Oxydation des α.α-Dinaphthylcarbinols mit Chromsäure (BAUER, *B.* **42**, 2589). Beim Hinzufügen einer äther. Lösung von α-Naphthylmagnesiumbromid zu überschüssigem α-Naphthoylchlorid (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2388). — Nadeln (aus Äther). F: 104° (korr.) (SCH., M.), 100—101° (B.). Schwer löslich in warmem Petroläther und Ligroin, in kaltem Alkohol, ziemlich in Äther und heißem Eisessig, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform (SCH., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (SCH., M.).

7. ***a-Oxo-[naphthyl-(1)-naphthyl-(2)-methan], 1-β-Naphthoyl-naphthalin, α.β-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Mengen α-Naphthoesäure und Naphthalin mit P_2O_5 auf 200—220° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 544). Beim Behandeln eines Gemenges von α-Naphthoylchlorid und überschüssigem Naphthalin bei Siedetemperatur mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1241). Beim Erhitzen von β-Naphthoylchlorid mit Quecksilber-di-naphthyl-(1) auf 170—180° (G., M., *B.* **6**, 1248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (K., M.). Unzersetzt flüchtig (K., M.). Löslich in 77 Tln. absoluten Alkohols bei 14°; nicht sonderlich leicht in heißem Alkohol, leichter in kochendem Äther, leicht in Benzol (K., M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf ca. 350° unter Bildung von Naphthalin, α- und β-Naphthoesäure (G., M., *B.* **6**, 1247).

8. ***a-Oxo-{di-[naphthyl-(2)]-methan}, 2-β-Naphthoyl-naphthalin, β.β-Dinaphthylketon*** $C_{21}H_{14}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Entsteht in zwei Formen[1]) beim Erhitzen von β-Naphthoesäure mit Naphthalin und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 545; GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1243 Anm.), oder durch Erhitzen von Naphthalin mit β-Naphthoylchlorid und ganz wenig Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1242). Man trennt die Modifikationen durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform und Äther, wobei zuerst die hochschmelzende Form auskrystallisiert (G., M., *B.* **6**, 1242). Letztere bildet sich ausschließlich bei der trocknen Destillation von Calcium-β-naphthoat (HAUSAMANN, *B.* **9**, 1515).

Die hochschmelzende Form bildet Blätter (aus Chloroform + Äther). F: 164,5—165° (G., M., *B.* **6**, 1242), 164—164,5° (H.). Löslich in 1250 Tln. absol. Alkohols bei 19° (G., M., *B.* **6**, 1242). Leicht löslich in Chloroform, in Äther noch weniger löslich als in Alkohol (H.). Unzersetzt flüchtig (G., M., *B.* **6**, 1243). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphthalin und β-Naphthoesäure (G., M., *B.* **6**, 1249).

Die niedrigschmelzende Form[1]) bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 125,5°; unzersetzt flüchtig; löslich in 267 Tln. absol. Alkohols bei 19° (G., M., *B.* **6**, 1242). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphthalin und β-Naphthoesäure (G., M., *B.* **6**, 1249).

9. ***Oxo-isophthalacen*** (Isophthalacenoxyd) $C_{21}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 6 g feingepulvertem $K_2Cr_2O_7$ auf 2 g Isophthalacen (Bd. V, S. 729) in essigsaurer Lösung (ERRERA, *G.* **38** II, 596). — Goldgelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 216—218°.

[Formel: CO, CH_3, CH_2]

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN (Ж. **45**, 767; *J. pr.* [2] **88**, 505) gezeigt, daß die niedrigschmelzende Form des β.β-Dinaphthylketons nicht existiert; das bei 125,5° schmelzende Produkt war unreines **α.β**-Dinaphthylketon.

10. ***Oxo-phthalacen*** (Phthalacenoxyd) $C_{21}H_{14}O$ = [Strukturformeln: CH_3, CH_2, CO ... oder ... CH_3, CO, CH_2]

Zur Konstitution vgl. ERRERA, *G.* **37** II, 626. *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von 2 Tln. Phthalacen (Bd. V, S. 729) mit 1,5 Tln. $K_2Cr_2O_7$ (GABRIEL, *B.* **17**, 1397). — Citronengelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 211—214°. — Geht beim Erhitzen mit Natronkalk in Phthalacensäure $C_{21}H_{16}O_2$ (Syst. No. 957) über.

Oxim $C_{21}H_{15}ON = C_{21}H_{14}:N\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalacenoxyd mit $^1/_3$ Tl. salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 150—160° im Druckrohr (GABRIEL, *B.* **17**, 1398). — Nadeln. F: 265—266°. Unlöslich in Natronlauge.

Brom-oxo-phthalacen (Bromphthalacenoxyd) $C_{21}H_{13}OBr$. *B.* Beim Eintragen von 0,85 g $K_2Cr_2O_7$ in eine heiße Lösung von 1,2 g Bromphthalacen (Bd. V, S. 729) in 60—80 ccm Eisessig (GABRIEL, *B.* **17**, 1398). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 200°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-γ-benzyliden-α-butylen, δ-Oxo-α.δ-diphenyl-γ-benzal-α-butylen, α.β-Dibenzal-propiophenon*** $C_{23}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erwärmen von β-Benzal-propiophenon und Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin (WIELAND, STENZL, *B.* **40**, 4832). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 117°. Unlöslich in alkoh. Kali. — Entfärbt $KMnO_4$ sofort. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief orangegelb.

2. ***1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanon-(5)*** $C_{23}H_{18}O$ = [Strukturformel: C_6H_5, CH, CH, CO, CH, CH_2]. *B.* Aus „Phenanthroxylenphenylaceton" $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(C_6H_5) \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 759) oder „Isophenanthroxylenphenylaceton" $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:CH\cdot CO \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 759) in Alkohol oder Benzol mit Zink und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (LANG, *M.* **26**, 206, 211). — Sechsseitige Tafeln (aus Benzol). Beginnt bei 190°, sich zu zersetzen, schmilzt bei 233—236°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Alkohol und Äther.

3. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{20}O$.

1. ***1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)*** $C_{24}H_{20}O$ = $C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Bei ca. 20 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigester (Syst. No. 1296) und 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 69; K., D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Bei mehrstündigem Kochen von 2.3.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1305) mit nicht ganz 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (K., V.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (K., V.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig (K., V.). — Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ zersetzt (K., V.). Beim Destillieren mit $ZnCl_2$ entsteht 1.2.3-Triphenyl-benzol (K., V.). Bei der Einw. von Brom in siedendem Eisessig entsteht eine gegen 175° schmelzende Verbindung (K., V.). — Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ äußerst schwach weinrot gefärbt (RABE, *B.* **40**, 2484 Anm.).

Oxim $C_{24}H_{21}ON = C_{24}H_{20}:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), gelöst in Alkohol, mit 2—3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, bei Wasserbadtemperatur (K., V., *A.* **281**, 71). — Krystalle. F: 120°. Unlöslich in verd. Kalilauge.

2. ***1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(x)-on-(5)*** $C_{24}H_{20}O$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigester und 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 70; K., D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Beim Kochen von 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Alkohol

und einigen Tropfen Kalilauge (K., V.). Man kondensiert Benzalacetylaceton mit Desoxybenzoin in alkoh. Lösung durch Diäthylamin und kocht 5 g der so entstandenen Verbindung $C_{26}H_{24}O_3$ (Syst. No. 705) mit 2 g KOH, gelöst in 50 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol (K., WERNER, *A.* **281**, 91). — Schuppen (aus Eisessig). F: 186° (K., V.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und Eisessig (K., V.). — Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ nicht zersetzt (K., V.). Beim Destillieren mit $ZnCl_2$ entsteht 1.2.3-Triphenyl-benzol (K., V.). Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{24}H_{18}OBr_2$ [F: 218°] (K., V.). — Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ äußerst schwach weinrot gefärbt (RABE, *B.* **40**, 2484 Anm.).

Oxim $C_{24}H_{21}ON = C_{24}H_{20}{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(x)-on-(5) durch Oximierung (K., V., *A.* **281**, 72). — Krystalle (aus Eisessig). F: 209°. Unlöslich in verd. Kalilauge.

3. ***1.2.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(3)*** $C_{24}H_{20}O$ = $C_6H_5\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot CO}{CH_2\text{———}CH}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Dibenzylketon und Zimtaldehyd mittels Diäthylamins (WIELAND, *B.* **37**, 1146). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 181—191° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, Petroläther und Alkohol. — Isomerisiert sich beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure in alkoh. Suspension auf dem Wasserbade.

Verbindung $C_{24}H_{20}O$. *B.* Beim Erwärmen des 1.2.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-ons-(3) in alkoh. Suspension mit Zink und Salzsäure auf schwach siedendem Wasserbade (WIELAND, *B.* **37**, 1146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Leichter löslich als 1.2.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(3).

4. 1-Methyl-2.3.4-triphenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{25}H_{22}O$ =

$C_6H_5\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\text{———}CO}{CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)}}{>}CH$. *B.* Wurde einmal bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylaceton durch Chlorwasserstoff erhalten (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **19**, 418). — Gelbliche Krystalle. F: 140°. Ist destillierbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{25}H_{23}ON = C_{25}H_{22}{:}N\cdot OH$. *B.* Beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von 1-Methyl-2.3.4-triphenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) mit der 2—3-fachen Menge salzsauren Hydroxylamins im Wasserbade (G., K., *M.* **19**, 419). — Weiße Krystallkörner. F: 204°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in den üblichen Lösungsmitteln.

5. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{26}O$.

1. ***1-Methyl-2 oder 4-benzhydryl-4 oder 2-benzal-cyclohexanon-(3) vom Schmelzpunkt 192°*** $C_{27}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH[CH(C_6H_5)_2]}{CH_2\text{————}CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5)_2CH\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C({:}CH\cdot C_6H_5)}{CH_2\text{————}CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$. Unbestimmt, ob struktur- oder stereoisomer mit dem Keton No. 2. — *B.* Bei Einw. von 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanon-(3) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 132° (s. u.); man trennt von dem isomeren, leichter löslichen Keton durch Krystallisation aus Chloroform + absol. Alkohol (KOHLER, *Am.* **37**, 377). — Nadeln. F: 192°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich in absol. Alkohol, Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Reduziert $KMnO_4$ in Aceton. Entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform. Geht bei Einw. von äther. Phenylmagnesiumbromidlösung in 1-Methyl-2.4-dibenzhydryl-cyclohexanon-(3) über.

2. ***1-Methyl-2 oder 4-benzhydryl-4 oder 2-benzal-cyclohexanon-(3) vom Schmelzpunkt 132°*** $C_{27}H_{26}O = C_6H_5\cdot CH{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH[CH(C_6H_5)_2]}{CH_2\text{————}CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5)_2CH\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C({:}CH\cdot C_6H_5)}{CH_2\text{————}CH_2}}{>}CH\cdot CH_3$. Unbestimmt, ob struktur- oder stereoisomer mit dem Keton No. 1. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, absol. Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Reduziert $KMnO_4$ in Aceton. Entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform. Geht bei Einw. von äther. Phenylmagnesiumbromidlösung in 1-Methyl-2.4-dibenzhydryl-cyclohexanon-(3) über (KOHLER, *Am.* **37**, 377).

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O$.

1. ***Picylenketon*** $C_{21}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 54, sowie ferner HIRN, *B.* **32**, 3341; SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2379. — *B.* Entsteht aus Dinaphthyl-(2.2')-carbonsäure-(1) (Syst. No. 958) durch Destillation mit Calciumhydroxyd im Vakuum, neben Dinaphthyl-(2.2') und anderen Produkten, ferner bei mehrstündigem Stehen der Lösung in 200 Tln. konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen des Silbersalzes auf 150—200° (B., CH.). Aus Picenchinoncarbonsäure $\begin{matrix} HO_2C\cdot C_{10}H_5\cdot CO \\ | \\ C_{10}H_6\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1329) durch Destillation mit Bleiglätte im Vakuum, neben Picen (Bd. V, S. 735) und Picenhydrid (?) $C_{22}H_{28}$ (?) (Bd. V, S. 654) (B., CH.). — *Darst.* Man destilliert eine Mischung von 1 Tl. Picenchinon und 10 Tln. Bleiglätte bei 40—50 mm Druck in einem trocknen Luftstrom. Das Destillationsprodukt wird in siedendem Xylol gelöst. Man filtriert nach dem Erkalten das auskrystallisierte Picen ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Chloroform. Aus der Chloroformlösung scheidet sich Picenhydrid aus. Das Filtrat wird eingedampft; der Rückstand gibt an heißem Alkohol Picylenketon ab, das beim Erkalten auskrystallisiert (B., CH.). — Goldgelbes Krystallpulver. F: 185,5° (B., CH.). Sublimiert auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung (B., CH.). Leicht löslich, besonders in der Hitze, in Benzol, Eisessig, Chloroform und Xylol, reichlich in kochendem Alkohol (B., CH.). — Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 170° in Picylenmethan (Bd. V, S. 732) über (B., CH.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung Picylencarbinol (Bd. VI, S. 729) (B., CH.). Wird von Phenylhydrazin je nach der Reaktionstemperatur zu Picylencarbinol oder Picylenmethan reduziert (B., CH.). Gibt beim Schmelzen mit Kali Dinaphthyl-(2.2')-carbonsäure-(1) (B., CH.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (B., CH.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (B., CH.).

2. ***Benznaphthanthron*** $C_{21}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthanthrachinon durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (62° Bé) auf 150° oder mit Glycerin und $ZnCl_2$ auf 200—210° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 181176; *C.* **1907** I, 1002). — F: 186—188° (B. A. S. F., D. R. P. 181176). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali einen blauen Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 185223; *C.* **1907** II, 862).

2. 3-Phenyl-1.2-benzoylen-inden (Phenyldiindenon)

$C_{22}H_{14}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine siedende Lösung von $\alpha.\gamma$-Diketo-β-benzal-hydrinden in Benzol versetzt man mit einer siedenden äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid, erhält die entstandene dunkelrote Flüssigkeit eine Stunde lang im Sieden, zersetzt das gebildete Magnesiumderivat mit eishaltiger Salzsäure und destilliert die Benzol-Ätherschicht mit Wasserdampf, bis im Destillate kein Diphenyl mehr nachweisbar ist (KOHLER, *Am.* **37**, 379). — Gelbe Platten (aus absol. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure rötet zunächst und löst dann unter Bildung einer dunkelgrünen Lösung. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entsteht als Hauptprodukt 2-[2-Carboxy-benzoyl]-diphenylmethan-α-carbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1348).

3. Oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O$.

1. ***2-Oxo-1-[diphenylmethylen]-naphthalin-dihydrid-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[diphenylmethid]-(1), Anhydro-diphenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{23}H_{16}O$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Erhitzen von 14,4 g β-Naphthol und 11,8 g Benzophenonchlorid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 2,3 g Na) auf 100° (CLOUGH, *Soc.* **89**, 777). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure löst mit tiefgrüner Farbe.

2. ***4-Oxo-1-[diphenylmethylen]-naphthalin-dihydrid-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-[diphenylmethid]-(1), Anhydro-diphenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-carbinol*** $C_{23}H_{16}O$, s. Formel I, oder ***1-Oxo-2-[diphenylmethylen]-naphthalin-[dihydrid]-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[diphenylmethid]-(2), Anhydro-diphenyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol*** $C_{23}H_{16}O$, s. Formel II. *B.* Durch Kochen von 28,8 g α-Naphthol mit einer Lösung von 23,7 g Benzophenonchlorid in 300 g Petroläther (CLOUGH, *Soc.* **89**, 774; vgl. SHRIMPTON, *Chem. N.* **94**, 14). Aus 14,4 g α-Naphthol und 11,8 g Benzophenonchlorid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 2,3 g Na) (C.). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 180,5—181° (C.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform (C.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Salzsäure mit rotvioletter Farbe (C.).

I. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:C(C_6H_5)_2)\cdot CH\\CO\cdot CH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C:C(C_6H_5)_2\\CH=CH\end{matrix}$

4. 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(1 oder 5)-on-(4) $C_{24}H_{18}O$ =

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\text{———}CH_2\\ \|\\ C_6H_5\cdot C-C(:CH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$ oder $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\text{===}CH\\ C_6H_5\cdot HC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-on-(4) (Syst. No. 759) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1018). Aus α-Benzal-α'-desyliden-aceton $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 686) mit Jodwasserstoffsäure (J., F.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

5. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{20}O$.

1. ***1-Phenyl-2.4-dibenzal-cyclopentanon-(3)*** $C_{25}H_{20}O$ = $\begin{matrix}H_2C-C(:CH\cdot C_6H_5)\\ C_6H_5\cdot HC-C(:CH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopentanon-(3) und Benzaldehyd in Alkohol bei Zusatz von wenig Natronlauge (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 204). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 181°. — Wird bei Zimmertemperatur durch HCl nicht verändert; bei —10° entsteht dagegen eine zinnoberrote Färbung, die beim Anwärmen verschwindet.

2. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-propan, Phenyl-{β-phenyl-β-[naphthyl-(1)]-äthyl}-keton, β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-propiophenon*** $C_{25}H_{20}O = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 44). Durch Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid auf α-Benzalacetophenondibromid (S. 445) (K., J.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O$.

1. ***2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Diphenylacenaphthenon*** $C_{24}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. VI, S. 1056) in heißem Eisessig beim Zutropfen von konz. Salzsäure (BESCHKE, *A.* **369**, 202). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert mit siedender alkoh. Kalilauge 8-Benzhydryl-naphthalin-carbonsäure-(1).

$C_{10}H_6<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}$

2. ***2-Oxo-di-acenaphthyl-(1.1')*** (Bezifferung des Acenaphthens s. Bd. V, S. 586), ***α-Oxo-α.β; γ.δ-di-[peri-naphthylen]-butan*** $C_{24}H_{16}O$, siehe nebenstehende Formel.

H_2C—CH—HC—CO (je zwei über $C_{10}H_6$ verbunden)

1.1'.x-Tribromderivat, „Brombiacenaphthylidenondibromid" $C_{24}H_{13}OBr_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von „Biacenaphthylidenon" (S. 547) in $CHCl_3$ mit überschüssigem Brom (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 203). — Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung.

2. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{18}O$.

1. ***4.4'-Diphenyl-benzophenon, Bis-p-diphenylyl-keton, Di-p-xenyl-keton*** $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Beim Kochen von Bis-p-diphenylyl-methan mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1189). Beim allmählichen Übergießen von 150 g $AlCl_3$ + 250 g CS_2 mit einem Gemisch aus 150 g Diphenyl, 100 g $COCl_2$ und 200 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] **15**. 258). — Mikroskopische Krystalle. F: 226° (W.), 229° (A.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Aceton und Eisessig, leicht löslich in Benzol (W.) und in Chloroform (A.). — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Diphenyl und p-Phenyl-benzoesäure (A.).

2. ***2.3-Diphenyl-1-methylen-4-benzyliden-cyclopenten-(2)-on-(5), 2.3-Diphenyl-1-methylen-4-benzal-cyclopenten-(2)-on-(5)*** $C_{25}H_{18}O$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:C(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot CH:C \text{——} CO \end{matrix} \rangle C:CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2136). — Gelbe Krystalle (aus Benzol und Alkohol). F: 245°. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

3. Oxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O$.

1. ***β-Oxo-α.α.α.β-tetraphenyl-äthan, Triphenyl-benzoyl-methan, Phenyl-triphenylmethyl-keton, Phenyl-trityl-keton, ω.ω.ω-Triphenyl-acetophenon. β-Benzpinakolin*** $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitutionsfrage vgl.: WERTHEIMER, *M.* **26**, 1533; DELACRE, *C.* **1906** I, 1553; MONTAGNE, *R.* **25**, 382; SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4188. — *B.* Beim Behandeln von Tetraphenyläthylen mit $KMnO_4$ und Essigsäure (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 108). Beim Behandeln von Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058) mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, *A.* **133**, 28), mit Acetylchlorid oder PCl_5 (THÖRNER, ZINCKE, *B.* **10**, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit Eisessig (auf 180—200°), verd. Schwefelsäure (auf 180—200°) oder konz. Salzsäure (auf 200°) (TH., Z., *B.* **10**, 1475). Aus α-Benzpinakolin $(C_6H_5)_2C \overset{O}{\text{——}} C(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2377) beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid (TH., Z., *B.* **11**, 68, 1397), sowie durch Einw. von konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure bei 150—160° (TH., Z., *B.* **11**, 68), von wäßr.-alkoh. Schwefelsäure bei 100° (TH., Z., *B.* **11**, 1397), durch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure (TH., Z., *B.* **11**, 68) oder Zink und Eisessig (W.). Entsteht neben Tetraphenyläthylen und α-Benzpinakolin aus Benzophenonchlorid und Zinkstaub in Toluol oder Äther (LOHSE, *B.* **29**, 1789). Beim Eintragen von 18 Tln. Acetylchlorid in eine mit Zinkstaub versetzte äther. Lösung von 10 Tln. Benzophenon (PAAL, *B.* **17**, 911). Entsteht neben α-Benzpinakolin bei anhaltendem Kochen einer alkoh. Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure (TH., Z., *B.* **11**, 65, 1396). Aus der β-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan in Äther + Benzol und Benzaldehyd (SCH., *B.* **39**, 4196; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **42**, 3476). Aus der α- sowie der β-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan und Benzoesäureester, im ersten Fall nach SCHMIDLIN wahrscheinlich unter Umlagerung der α- in die β-Form (TSCH., *B.* **40**. 3969; vgl. SCH., *B.* **41**, 430. 432). — *Darst.* Man setzt zur Lösung von 1 Tl. Benzpinakon in 14 Tln. kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Vol. rauchender Salzsäure hinzu, verdünnt dann mit dem gleichen oder $1^1/_2$-fachen Vol. Wasser und filtriert nach 4-stdg. Stehen (SAGUMENNY, Ж. **12**, 429; *Bl.* [2] **34**, 329). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). F: 178,5° (W.), 178—179° (TH., Z., *B.* **10**. 1475; **11**, 66; SCH.), 181° (SA.), 182° (LI.). Die farblosen Krystalle geben beim Schmelzen eine gelbbraun bis hellbraun gefärbte Flüssigkeit (W.). 1 Tl. löst sich in 10 Tln. siedendem Eisessig und in 82 Tln. siedendem 95%igem Alkohol (SA.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ (TH., Z., *B.* **10**, 1475). — Liefert bei der Destillation als Hauptprodukt Triphenylmethan, daneben 4-Benzoyl-triphenylmethan, Tetraphenyläthylen, Benzol, Benzaldehyd, Benzophenon, eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 144° (wahrscheinlich Phenylfluoren), und eine violett fluoreszierende Substanz (DEL., *Bl.* [4] **5**, 1144). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Triphenylcarbinol und Benzoesäure (TH., Z., *B.* **11**, 66). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan (TH., Z., *B.* **11**, 67; SA.). Wird von Zinkdiäthyl zu β-Benzpinakolinalkohol $C_{26}H_{22}O$ (Bd. VI, S. 732) reduziert (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 109; vgl. W.). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoesäure und Triphenylmethan gebildet (TH., Z., *B.* **11**, 67). Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (SA.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (DEL., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **20**, 114).

α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2C \underset{O}{\text{——}} C(C_6H_5)_2$ s. Syst. No. 2377.

β-Oxo-α.α.α.β-tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan, 4-Chlor-ω.ω.ω-tris-[4-chlor-phenyl]-acetophenon, 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-β-benzpinakolin $C_{26}H_{16}OCl_4 = (C_6H_4Cl)_3C\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-benzpinakon oder 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-α-benzpinakolin (Syst. No. 2377) und Acetylchlorid bei 100° (MONTAGNE, *R.* **24**, 121; **25**, 413). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 194° (korr.) (Mo., *R.* **24**, 121). — Beim Erhitzen mit rotem Phosphor und HJ auf 236—240° entstehen eine Verbindung $C_{26}H_{16}Cl_4$ oder $C_{26}H_{18}Cl_4$ (s. u.) und α.α.β.β-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan (Mo., *R.* **25**, 394). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in 4.4'.4''-Trichlor-tritan und p-Chlor-benzoesäure (Mo., *R.* **24**, 122).

Verbindung $C_{26}H_{16}Cl_4$ oder $C_{26}H_{18}Cl_4$ [1]). *B.* Bei der Reduktion von 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-β-benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 236—240° (MONTAGNE, *R.* **25**, 394). — Nadeln (aus Petroläther). Bildet beim Krystallisieren aus Benzol prismenförmige, 2 Mol. C_6H_6 enthaltende Krystalle, die an der Luft verwittern. Diese Krystalle sind triklin pinakoidal (JAEGER, *R.* **25**, 396). F: 215,5° (Mo.). Löslich in Petroläther (Mo.).

Tetranitro-β-benzpinakolin $C_{26}H_{16}O_9N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus β-Benzpinakolin und wahrscheinlich auch aus α-Benzpinakolin (unter Umlagerung) durch rauchende Salpetersäure (BILTZ, *A.* **296**, 239). — Amorph. — Durch Alkali entsteht in alkoh. Lösung eine tiefviolette Färbung, die bald braun wird.

2. ***α-Oxo-4-benzhydryl-diphenylmethan, 4-Benzoyl-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-benzophenon*** („γ-Benzpinakolin") $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein siedendes Gemisch aus 50 g p-Benzoyl-benzalbromid und 500 g Benzol (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 950; DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 952). Aus Triphenylmethan und Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 3969; **41**, 2423; Ж. **39**, 1160; **40**, 1369). Bei der Destillation des β-Benzpinakolins, neben Triphenylmethan und anderen Produkten (D., *Bl.* [4] **5**, 1147). Als Hauptprodukt bei der Destillation des α-Benzpinakolins, neben anderen Produkten (D., *Bl.* [4] **5**, 1152). Entsteht nach TSCH. (Ж. **41**, 1126; *B.* **42**, 3476), neben β-Benzpinakolin, aus der nach TSCH. (Ж. **39**, 1160; *B.* **40**, 3969, 3970) einzig unzweifelhaft existierenden β-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan (Syst. No. 2337) und Benzaldehyd bei Oxydation des Reaktionsproduktes mit CrO_3 nach der Gleichung: $C_6H_5\cdot CHO + C_6H_5\cdot C(MgCl)(C_6H_5)_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)-\langle__\rangle-C(MgCl)(C_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CH(OMgCl)\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)_2$. Nach SCHMIDLIN (*B.* **39**, 4193; **40**, 2323; **41**, 428 [2])) entsteht 4-Benzoyl-triphenylmethan aus der α-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan und Benzaldehyd in absol. Äther + Benzol im Wasserstoffstrome, wobei er eine bei der Aufarbeitung eintretende Oxydation des primär entstandenen Alkohols annimmt (SCHM., *B.* **39**, 4194). — Existiert in zwei Modifikationen: zuweilen entstehen beim Krystallisieren aus heißem Eisessig Kryställchen, die bei 150° schmelzen, dann erstarren und wieder bei 164° schmelzen; die gewöhnliche Modifikation bildet farblose, an der Luft gelblich werdende Krystalle (aus heißem Eisessig), die bei 164° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure leicht mit strohgelber Farbe lösen (TSCH., *B.* **41**, 2423; Ж. **40**, 1370). Nach D. (*Bl.* [4] **5**, 956) erhält man aus Eisessig glasglänzende Krystalle und Blättchen, beide bei 161° schmelzend. B. bekam aus Benzol bei 164° schmelzende, an der Luft sich färbende Krystalle. Kp: ca. 460° (D., *Bl.* [4] **5**, 956). Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, löslich in Chloroform und heißem Eisessig, leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol (B.; SCH., *B.* **39**, 4194). — Liefert bei gemäßigter Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung α-Oxy-4-benzoyl-triphenylmethan (Syst. No. 760), bei energischer Oxydation p-Dibenzoyl-benzol (Syst. No. 684) (D., *Bl.* [4] **5**, 958). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu α-Oxy-4-benzhydryl-triphenylmethan (Bd. VI, S. 737) (TSCH., *B.* **41**, 2424).

Trinitroderivat $C_{26}H_{17}O_7N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Benzoyl-triphenylmethan (BOURCET, *Bl.* [3] **17**, 81). — Gelbliche Krystalle. F: 74—75°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig. — Liefert bei der Kalischmelze Benzoesäure.

4. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{22}O$.

1. ***α'-Oxo-α-benzhydryl-dibenzyl, γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan, α-Phenyl-α'-benzoyl-dibenzyl, ms-Benzhydryl-desoxybenzoin, α.β.β-Triphenyl-propiophenon*** und ***α-Oxy-α.β.γ.γ.-tetraphenyl-α-propylen*** $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$.

---

[1]) Vgl. Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylen (F: 216—217°) von NORRIS, THOMAS, BROWN, *B.* **43**, 2947 [1910].

[2]) Vgl. hierzu SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* **45**, 3193 [1912].

Ketoform $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Zusammensetzung vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 669. — *B.* Durch anhaltendes Kochen von γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-α-propylen mit Zink und Essigsäure (ZININ, *B.* **10**, 80; *J.* **1877**, 394). Durch Oxydation von γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan mit CrO_3 in Eisessig (Z.). Man fügt eine Lösung von α-Phenyl-zimtsäure-phenylester in Benzol zu einer Lösung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther, kocht das Gemisch kurze Zeit und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eiswasser (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 571). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzaldesoxybenzoin (oder Isobenzaldesoxybenzoin) in äther. Lösung und übliche Isolierung des Reaktionsproduktes (Ko., *Am.* **36**, 191). Aus der Enolform durch Erwärmen (Ko.). — Nadeln (aus Chloroform durch absol. Alkohol). F: 182° (Z.; Ko., H.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, siedendem Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol (Ko., H.) und Äther (Z.; Ko., H.); löslich in 12,5 Tln. siedender Essigsäure und 95 Tln. 95%igem Alkohol (Z.). — Gibt weder ein Hydrazon noch ein Oxim (Ko., H.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (Z.) oder Amylalkohol (J., KL.) entsteht γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan.

Enolform $C_{27}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzaldesoxybenzoin in Ligroin und Zerlegung des Reaktionsproduktes durch Salzsäure unter Kühlung (KOHLER, *Am.* **36**, 191). — Nadeln, die unterhalb ihres Schmelzpunktes in das isomere Triphenylpropiophenon übergehen. Der wirkliche Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich bei 95—100°. — Geht durch Aufnahme von Sauerstoff außerordentlich leicht in α-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen-peroxyd $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5$ (mit O—O-Brücke) (Syst. No. 2707) über.

β-Brom-γ-oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan, ms-Brom-ms-benzhydryl-desoxybenzoin, α-Brom-α.β.β-triphenyl-propiophenon $C_{27}H_{21}OBr = (C_6H_5)_2CH\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das aus $C_6H_5\cdot MgBr$ und Benzaldesoxybenzoin (oder Isobenzaldesoxybenzoin) entstehende Reaktionsprodukt (KOHLER, *Am.* **36**, 195; **40**, 222). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 124° (K., *Am.* **36**, 195). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol (K., *Am.* **36**, 195). — Das feste Keton ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, aber die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln werden infolge der Bildung von 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden langsam gelb (K., *Am.* **40**, 223). Geht beim Erhitzen in 3-Brom-1.2.3-triphenyl-inden über (K., *Am.* **40**, 222). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-α-propylen (K., *Am.* **38**, 559), neben geringen Mengen von 3-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-inden (K., *Am.* **40**, 218).

2. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-diphenylyl-propan, Xenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton*** $C_{27}H_{22}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-diphenylyl-keton (S. 523), Natriumäthylat und Benzylchlorid in Alkohol (PÄPCKE, *B.* **21**, 1339). — Nadeln (aus Alkohol). — F: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{27}H_{23}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Xenyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (PÄPCKE, *B.* **21**, 1340) — Nadeln. F: 175°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-acenaphthyl-propan, [α.β-Diphenyl-äthyl]-acenaphthyl-keton*** $C_{27}H_{22}O = C_{12}H_9\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-acenaphthylketon (S. 524), Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (PÄPCKE, *B.* **21**, 1343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

5. **β-Oxo-α.β-diphenyl-α.α-di-p-tolyl-äthan, ms.ms-Di-p-tolyl-desoxybenzoin, Phenyl-[4.4′-dimethyl-trityl]-keton** („β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin]") $C_{28}H_{24}O = C_6H_5\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2377) beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit konz. Salzsäure auf 150° oder mit Eisessig auf 170° (THÖRNER, *A.* **189**, 114). Bei der Einw. von Benzoylchlorid oder Acetylchlorid auf 4.4′-Dimethyl-benzpinakon (Bd. VI, S. 1060) oder beim Erhitzen desselben mit konz. Essigsäure, konz. Salzsäure oder auch mit alkoh. Zinkchloridlösung auf 180—200° (TH., ZINCKE, *B.* **10**, 1477). Neben α-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] bei der Einw. von Zink und Salzsäure auf 4.4′-Dimethyl-benzpinakon (TH., Z., *B.* **10**, 1477). Neben α-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin], Phenyl-p-tolyl-keton und Phenyl-p-tolyl-carbinol beim Erhitzen von 4.4′-Dimethyl-benzpinakon mit verd. Schwefelsäure auf 150—160° (TH., Z., *B.* **10**, 1477). — *Darst.* Man versetzt je 10 g Phenyl-p-tolyl-keton mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden 90%igen Alkohols, gibt

Zink und konz. Salzsäure hinzu und erwärmt 4—5 Tage auf dem Wasserbade; das ausgeschiedene β-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] krystallisiert man aus absol. Alkohol um (TH.). Durch 10-stdg. Kochen von 4.4'-Dimethyl-benzpinakon mit Acetylchlorid (ACREE, *Am.* **33**, 190). — Tafeln. F: 136—137° (TH.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (TH.). Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther (TH.). — Über die Oxydation mit CrO_3 vgl. TH., *A.* **189**, 123; TH., Z., *B.* **11**, 70 Anm. 2. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 210—220° entsteht α.β-Diphenyl-α.β-di-p-tolyl-äthan (TH.; vgl. SAGUMENNY, Ж. **12**, 432; *Bl.* [2] **34**, 329). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° in Benzoesäure und Phenyl-di-p-tolyl-methan (TH., Z., *B.* **11**, 70).

α-[Phenyl-p-tolyl-pinakolin] $C_{28}H_{24}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)$—$C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (über O verbrückt) s. Syst. No. 2377.

6. γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan, α.α'-Dibenzhydryl-aceton $C_{29}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzoyl-pentan durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 574). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf γ-Oxo-α.ε.ε-triphenyl-α-amylen nach dem GRIGNARDschen Verfahren (K., *Am.* **38**, 547). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 130°; leicht löslich in Chloroform, Essigester, löslich in Alkohol, Aceton (K., H.).

Oxim $C_{29}H_{27}ON = [(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2]_2C{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan mit alkoh. Hydroxylaminlösung (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 575). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch die BECKMANNsche Umlagerung in eine Verbindung $C_{29}H_{27}ON$ übergeführt, welche bei der Verseifung β.β-Diphenyl-propionsäure und [β.β-Diphenyl-äthyl]-amin gibt.

β-Brom-γ-oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan $C_{29}H_{25}OBr = (C_6H_5)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf das aus γ-Oxo-α.ε.ε-triphenyl-α-amylen und Phenylmagnesiumbromid in Äther entstehende Magnesiumderivat (KOHLER, *Am.* **38**, 547). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Essigester, Aceton, schwer löslich in Alkohol, Äther.

7. β-Oxo-α.β-diphenyl-α.α-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-äthan, ms.ms-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-desoxybenzoin, Phenyl-[2.5.2'.5'-tetramethyl-trityl]-keton („β-[Phenyl-p-xylyl-pinakolin]") $C_{30}H_{28}O = C_6H_5\cdot C[C_6H_3(CH_3)_2]_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2.5-Dimethyl-benzophenon mit Zink und Salzsäure (ELBS, LARSEN, *J. pr.* [2] **35**, 477). — Prismen (aus Ligroin). F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 320° 2.5.2'.5'-Tetramethyl-triphenylmethan.

8. γ-Oxo-α.ε-diphenyl-β.δ-dibenzyl-pentan, α.α.α'.α'-Tetrabenzyl-aceton $C_{31}H_{30}O = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$.

α.α.α'.α'-Tetrakis-[4-nitro-benzyl]-aceton $C_{31}H_{26}O_9N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Acetondicarbonsäureester, p-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (neben anderen Produkten) (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1996). — Krystalle (aus Nitrobenzol durch Alkohol). F: 194—195°. Löslich in Nitrobenzol.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

1. α-Oxo-α.β;γ.δ-di-[peri-naphthylen]-β-butylen, Oxo-di-acenaphthyliden, „Biacenaphthylidenon" $C_{24}H_{14}O$ = H_2C—C═══C—CO (Strukturformel). *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Acenaphthenon mit etwas Natronlauge (GRAEBE, JEQUIER, *A.* **290**, 202). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 262° (korr.). Fast unlöslich in Alkohol. — Mit überschüssigem Brom entsteht „Brombiacenaphthylidenondibromid" $C_{24}H_{13}OBr_2$ (S. 543).

2. Oxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O$.

1. ***10-Oxo-9.9-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Diphenyl-anthron-(9). ms.ms-Diphenyl-anthron*** $C_{26}H_{18}O = C_6H_4{<}{}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch

Versetzen der Lösung von ms-Phenyl-oxanthranol in konz. Schwefelsäure mit Benzol und Fällen mit Wasser (BAEYER, *A.* **202**, 65; HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 878). Aus der bei 88° schmelzenden Verbindung $C_8H_4OCl_4$ (s. bei Phthalylchlorid, Syst. No. 972) mit Benzol und $AlCl_3$ (H., G., *Bl.* [3] **17**, 875). Aus ms-Chlor-ms-phenyl-anthron mit Benzol + $AlCl_3$ (H., G., *Bl.* [3] **17**, 877). Aus ms.ms-Dichlor-anthron und Benzol + $AlCl_3$ (H., G., *Bl.* [3] **17**, 877). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 192°; löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (H., G., *Bl.* [3] **17**, 878). — Wird von Zinkstaub und Eisessig (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1800) oder Natrium und Amylalkohol (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 368) zu 9.9-Diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) reduziert. Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (H., G., *C. r.* **139**, 9; *Bl.* [3] **31**, 981). Reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin (H., G., *Bl.* [3] **17**, 879). — Verbindung mit Nitrobenzol $C_{26}H_{18}O + {}^1/_2C_6H_5O_2N$. *B.* Beim Lösen von ms.ms-Diphenyl-anthron in warmem Nitrobenzol und Abkühlen der Lösung (H., G., *Bl.* [3] **17**, 879). — Hellgelbe Tafeln.

2. ***10-Oxo-9.9-diphenyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), ms.ms-Diphenyl-phenanthron*** $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2 \\ | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ACREE, *Am.* **33**, 184. — *B.* Beim Erhitzen der beiden stereoisomeren 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-phenanthren-dihydride-(9.10) (Bd. VI, S. 1062) mit verd. Schwefelsäure (1 : 3) und etwas konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200—220° (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2903). Aus dem niedrigschmelzenden 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) durch 6-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid (A.). — Krystalle von rhombischem Habitus, oft sternförmig gruppierte Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 194—195° (W., G.), 198° (A.). Sehr wenig löslich in Alkohol (W., G.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub das 9.10-Diphenyl-phenanthren (W., G.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2) (A.).

3. ***9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren*** $C_{26}H_{18}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2152. — *B.* Beim Behandeln von Kaliumtriphenylmethan $(C_6H_5)_3CK$ (Bd. V, S. 700) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Benzol (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] **1**, 779). Man erhitzt 9-Phenyl-fluoren mit Kalium im Stickstoffstrom auf 240—280°, gibt nach dem Erkalten Benzoylchlorid zu und erhitzt zum Sieden (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2898). — Bei der Oxydation von $\alpha.\alpha$-Diphenyl-β-diphenylen-äthylen (K., L., *B.* **29**, 2152). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (BUSZ, *Z. Kr.* **31**, 610). F: 168—170° (W., G.), 172° (H., ST.-P.; K., L.). Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther (H., ST.-P.). — Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor in Eisessig nicht verändert (W., G.). Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (K., L.) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr (W., G.), reduziert zu 9.10-Diphenyl-phenanthren (Bd. V, S. 747). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 9-Phenyl-fluoren (W., G.). Gibt mit Natrium und Alkohol ein grüngelbes, eigentümlich riechendes Öl und in geringer Menge 9-Phenyl-fluoren (W., G.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 9-Phenyl-fluoren und Benzoesäure (K., L.; W., G.). Wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid nicht verändert (K., L.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{27}H_{20}O$.

1. ***γ-Oxo-$\alpha.\alpha.\beta.\gamma$-tetraphenyl-$\alpha$-propylen, Triphenyl-benzoyl-äthylen, ms-[Diphenylmethylen]-desoxybenzoin, ω-Phenyl-ω-[diphenylmethylen]-acetophenon*** $C_{27}H_{20}O = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-$\alpha.\beta.\beta$-triphenyl-propiophenon (S. 546) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge, neben wenig 3-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-inden (KOHLER, *Am.* **38**, 559; **40**, 217). Bei der trocknen Destillation von cis- und trans-$\alpha.\alpha'$-Dibenzoyl-stilben oder von „Tetraphenyl-crotonlacton" $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C(C_6H_5)_2 \\ \| & & | \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2473) (ZININ, Ж. **5**, 20; *B.* **5**, 1105; **10**, 80; *J.* **1877**, 394; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 689). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Essigester). F: 150° (Z., Ж. **5**, 21; *B.* **5**, 1105), 151° (J., K.), 153° (Ko.). Nicht unzersetzt flüchtig (Z., *J.* **1877**, 394). Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Äther und Aceton, sehr wenig in Alkohol (Ko.). Löslich in 18 Tln. siedendem und 266 Tln. kaltem 95%igem Alkohol und in 2 Tln. siedender Essigsäure (Z., Ж. **5**, 21; *B.* **5**, 1105; *J.* **1877**, 394). — Wird von alkoh. Kalilauge nicht angegriffen (Z., Ж. **5**, 21; *J.* **1877**, 394). Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entstehen eine Verbindung $C_{27}H_{20}O_2$ (S. 549), Benzophenon, Benzoesäure und wenig

Benzil (Z., *B.* **10**, 80; *J.* **1877**, 395; vgl. J., K.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan $C_{27}H_{22}O$; bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine siedende alkoh. (Z., *B.* **10**, 80; *J.* **1877**, 395) oder amylalkoholische (J., K., *Soc.* **57**, 691) Lösung des Ketons entsteht γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan $C_{27}H_{24}O$. — Die Lösung des Ketons in konz. Schwefelsäure ist rot (Ko.; J., K.).

Verbindung $C_{27}H_{20}O_2$, vielleicht Triphenyl-benzoyl-äthylenoxyd $(C_6H_5)_2C$—$C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (C und C über O verbunden). Zur Zusammensetzung vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 669. — *B.* Durch Oxydation von γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-α-propylen mit CrO_3 in Essigsäure (ZININ, *B.* **10**, 80; *J.* **1877**, 395). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 161°. Sehr wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol; löslich in 40 Tln. kochendem und in 600 Tln. kaltem Alkohol, in 4 Tln. kochender Essigsäure. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoesäure und Benzil. Bei anhaltendem Kochen mit Zink und Essigsäure entsteht γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan.

2. ***10-Oxo-9-phenyl-9-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Phenyl-10-p-tolyl-anthron-(9), ms-Phenyl-ms-p-tolyl-anthron*** $C_{27}H_{20}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf ein Gemenge von 1 Tl. Phenyloxanthranol mit 5 Tln. reinem trocknem Toluol unter Abkühlung (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 983). Durch Einw. von 0,6 Tln. $AlCl_3$ (in kleinen Portionen) auf ein Gemenge von 1 Tl. ms-Chlor-ms-phenyl-anthron mit 4—5 Tln. Toluol (G.). — Weiße Krystalle. F: 209° (korr.). Leicht löslich in warmem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Petroläther.

4. Oxo-Verbindungen $C_{28}H_{22}O$.

1. ***γ-Oxo-α.δ.δ.δ-tetraphenyl-α-butylen, α-Cinnamoyl-triphenylmethan, Styryl-trityl-keton*** $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Zimtaldehyd auf die heiße Lösung der β-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan (Syst. No. 2337) in Benzol, wohl durch Luftoxydation des primär entstehenden Alkohols (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 434). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Petroläther. Färbt Schwefelsäure kaum; ist fast unlöslich darin.

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-benzhydryl-phenyl]-α-propylen, 4-Cinnamoyl-triphenylmethan*** $C_{28}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Zimtaldehyd auf die α-Magnesiumverbindung aus Triphenylchlormethan (Syst. No. 2337) in Benzol, wohl durch Luftoxydation des primär entstehenden Alkohols (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 433). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—151° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Die Lösung in H_2SO_4 ist gelb.

3. ***10-Oxo-9.9-dibenzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms.ms-Dibenzyl-anthron*** $C_{28}H_{22}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)_2}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Anthron (S. 473) mit 1 Tl. Kali, 5 Tln. Wasser und 2 Tln. Benzylchlorid (HALLGARTEN, *B.* **21**, 2509). — Krystalle (aus Benzol). F: 217°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol.

4. ***10-Oxo-3-methyl-9-phenyl-9-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10-phenyl-10-p-tolyl-anthron-(9)*** $C_{28}H_{22}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Toluol mit 9-Oxy-10-oxo-3-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) mittels konz. Schwefelsäure (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 987). — Farblose Krystalle. F: 176°. Ohne Zersetzung sublimierbar. Leichter löslich als ms.ms-Di-p-tolyl-anthron (s. u.).

5. ***10-Oxo-9.9-di-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10.10-Di-p-tolyl-anthron-(9), ms.ms-Di-p-tolyl-anthron*** $C_{28}H_{22}O$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_4\cdot CH_3)_2}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf eine 20%ige Lösung von ms.ms-Dichlor-anthron in Toluol (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 985). — Prismen (aus Nitrobenzol). Monoklin (MINGUIN, *Bl.* [3] **17**, 986). F: 235°; fast unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform (G.).

6. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[fluorenyl-(x)]-propan, x-[α.β-Diphenyl-propionyl]-fluoren, [α.β-Diphenyl-äthyl]-[fluorenyl-(x)]-keton*** $C_{28}H_{22}O = C_{13}H_9\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Aus Benzyl-fluorenyl-keton, Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (Päpcke, *B.* **21**, 1342). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Äußerst schwer löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

5. Oxo-Verbindungen $C_{29}H_{24}O$.

1. ***ε-Oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α-amylen, α.β-Diphenyl-γ-benzal-butyrophenon*** $C_{29}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine siedende äther. Lösung von mindestens 3 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid sehr langsam mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenyl-cinnamalessigsäure-methylester, kocht 2 Stdn. lang und zersetzt in üblicher Weise (Reimer, Reinolds, *Am.* **40**, 433). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 191,5—192,5°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich in Ligroin, siedendem Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure langsam unter Bildung einer lachsfarbenen Lösung. — Wird durch $KMnO_4$ in Aceton zu Benzoesäure und α.β-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure oxydiert. Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid ein öliges Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck α-Phenyl-β-benzal-propiophenon und Diphenylmethan, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton Benzoesäure und das Lacton der γ-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenylbuttersäure liefert.

α oder β-Brom-ε-oxo-α.γ.δ.ε-tetraphenyl-α-amylen $C_{29}H_{23}OBr = C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man bringt 1 Mol.-Gew. α.β-Diphenyl-γ-benzal-butyrophenon mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform bei 0° zur Reaktion und erwärmt die Chloroformlösung des aus dem Monobromsubstitutionsprodukt und dem Dibromadditionsprodukt bestehenden Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade (Reimer, Reinolds, *Am.* **40**, 440). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 186—187°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch $KMnO_4$ nur schwer zersetzt.

2. ***10-Oxo-3-methyl-9.9-di-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-10.10-di-p-tolyl-anthron-(9)*** $C_{29}H_{24}O = C_6H_4{<}{C(C_6H_4\cdot CH_3)_2 \atop CO}{>}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Di-p-tolylphthalid (Syst. No. 2471) durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von 1 Tl. Phthalylchlorid mit 4—5 Tln. Toluol (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 968, 988). — *Darst.* Durch Kondensation von Toluol mit 9-Oxy-10-oxo-3-methyl-9-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10) mittels konz. Schwefelsäure oder mit der bei 88° schmelzenden Verbindung $C_8H_4OCl_4$ (s. bei Phthalylchlorid, Syst. No. 972) mittels $AlCl_3$ (G.). — Krystalle. F: 217° (korr.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht löslich in Chloroform, Benzol.

6. ε-Oxo-α.δ.ζ-triphenyl-γ-benzyl-α-hexylen, Benzyl-[α-phenyl-β-benzyl-γ-benzal-propyl]-keton $C_{31}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

B. Man versetzt eine siedende ätherische Lösung von 3 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumbromid sehr langsam mit einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenyl-cinnamalessigsäure-methylester, kocht 2 Stdn. lang und zersetzt in üblicher Weise (Reimer, Reinolds, *Am.* **40**, 441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit zinnoberroter Farbe.

7. 1-Methyl-2.4-dibenzhydryl-cyclohexanon-(3) $C_{33}H_{32}O$ =

$H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH[CH(C_6H_5)_2] \atop CH_2 \text{———} CH[CH(C_6H_5)_2]}{>}CO$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen bei Einw. von äther. Phenylmagnesiumbromid auf die beiden Methyl-benzhydryl-benzal-cyclohexanone (S. 541) (Kohler, *Am.* **37**, 378).

Höher schmelzende Form. Nadeln (aus Benzol). F: 282°. Fast unlöslich in siedendem absol. Alkohol, schwer löslich in siedendem Aceton, Chloroform, löslich in heißem Benzol.

Niedriger schmelzende Form. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O$.

1. 10-Oxo-9-diphenylen-phenanthren-dihydrid-(9.10), Diphenylenphenanthron („Tetraphenylenpinakolin") $C_{26}H_{16}O$ = *B.* Beim Erhitzen von *α.β*-Dibrom-*α.β*-bis-diphenylen-äthan (Bd. V, S. 748) mit Wasser auf 150° (GRAEBE, STINDT, *A.* **291**, 5). Entsteht neben Dibiphenylenäthen (Bd. V, S. 752) und *α.β*-Diacetoxy-*α.β*-bis-diphenylen-äthan (Bd. VI, S. 1064) beim Behandeln einer äther. Lösung von Fluorenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2154). Entsteht neben Fluorenon bei der Oxydation von Dibiphenylenäthen (K., L.). Aus *α.β*-Diacetoxy-*α.β*-bis-diphenylen-äthan und 70%iger Schwefelsäure bei 100° (K., L.). — Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BUSZ, *Z. Kr.* **31**, 611). F: 258° (unkorr.) (GRAE., ST.; K., L.). — Jodwasserstoffsäure erzeugt 9.10-Diphenylen-phenanthren (K., L.; vgl. WERNER, GROB, *B.* **37**, 2894). Bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht 2'-[Fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2) (K., L.).

2. 10-Oxo-9-[diphenylmethylen]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[Diphenylmethylen]-anthron, Anthrachinon-diphenylmethid („Diphenylanthrachinomethan"), **Anthrafuchson** $C_{27}H_{18}O = C_6H_4\langle{C[:C(C_6H_5)_2] \atop CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 19,4 g Anthron, gelöst in möglichst wenig Xylol, mit 23 g Benzophenonchlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit siedendem Aceton, wobei das gleichzeitig entstehende Dianthranol ungelöst bleibt; Ausbeute 50% (PADOVA, *C. r.* **143**, 122; *A. ch.* [8] **19**, 386). — Kaum gelblich gefärbte Nadeln (aus Eisessig und Benzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 195—197° unter Bildung einer rubinroten Flüssigkeit (P., *C. r.* **143**, 122; *A. ch.* [8] **19**, 388). Unlöslich in Ligroin und Petroläther, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, Amylalkohol, Aceton mit citronengelber bis roter Farbe, welche verschiedenen Polymerisationsgraden entspricht (P., *C. r.* **143**, 122; *A. ch.* [8] **19**, 388). Depolymerisiert sich unter dem Einfluß der Lösungsmittel, und zwar um so stärker, je konzentrierter die Lösung und je höher der Siedepunkt des Lösungsmittels ist (P., *C. r.* **143**, 122; *A. ch.* [8] **19**, 391). — Wird durch CrO_3 zu Anthrachinon oxydiert (P., *A. ch.* [8] **19**, 393). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 10-Acetoxy-9-benzhydryl-anthracen (Bd. VI, S. 735) (P., *C. r.* **149**, 219; *A. ch.* [8] **19**, 393). — Löslich in konz. alkoh. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (P., *A. ch.* [8] **19**, 392). — Verbindung mit Benzol $C_{27}H_{18}O + {}^2/_3C_6H_6$. Krystalle. Dissoziiert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur (P., *C. r.* **143**, 123; *A. ch.* [8] **19**, 392). — Verbindung mit Äthylenbromid $C_{27}H_{18}O + 1^1/_2C_2H_4Br_2$ (P., *A. ch.* [8] **19**, 392).

3. 10-Oxo-2-methyl-9-[diphenylmethylen]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-anthrachinon-[diphenylmethid]-(9), Methylanthrafuchson $C_{28}H_{20}O = C_6H_4\langle{C[:C(C_6H_5)_2] \atop CO}\rangle C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-anthron-(9) (S. 484) und Benzophenonchlorid in Xylollösung (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 397). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Alkohol und Essigester). F: 173—174°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol mit roter Farbe, schwer löslich in Petroläther.

19. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-44}O$.

β-Oxo-α.β-diphenyl-α.α-[dinaphthyl-(1)]-äthan, Phenyl-di-α-naphthyl-benzoyl-methan, ms.ms-Di-α-naphthyl-desoxybenzoin („β-[Phenyl-α-naphthyl-pinakolin") $C_{34}H_{24}O = C_6H_5 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-α-naphthyl-keton mit Zink und alkoh. Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 505). — Kleine Körner (aus Äther-Alkohol). Schmilzt gegen 130°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Äther und Aceton. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Benzaldehyd und Phenyl-di-α-naphthyl-carbinol.

20. Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-64}O$.

1.2-Diphenyl-3.5-bis-[3.4-diphenyl-cyclopenten-(3)-yliden]-cyclopenten-(1)-on-(4)(?) („Tristilbenacetonanhydrid") $C_{51}H_{38}O$ = $C_6H_5\cdot C{-}CH_2{>}C{:}C{-}CO{-}C{:}C{<}CH_2{-}C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C{-}CH_2$ … $CH_2{-}C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus „Stilbenaceton" (S. 507) beim Erhitzen (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1627). Aus Benzaldehyd, Aceton und $ZnCl_2$ bei 200° (L., F.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 188°. Löslich in Äther, Aceton, schwer in Alkohol.

B. Dioxo-Verbindungen.

(Dialdehyde, Diketone, darunter Chinone, und Ketoaldehyde).

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Cyclobutandion-(1.3), 1.3-Diketo-tetramethylen $C_4H_4O_2 = OC{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4912; CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1978. — *B.* Entsteht neben dunkeln Harzen bei der Selbstkondensation des gasförmigen oder verflüssigten Ketens (Bd. I, S. 724) schon bei 0° (CH., W., *Soc.* **93**, 946). — Farblose, stechend riechende Substanz. F: —7° bis —6°; Kp_{760}: 126° bis 127° (geringe Zers.); D_4^{18}: 1,0939; n_D^{23}: 1,4342 (CH., W., *Soc.* **93**, 947, 949). — Gibt mit Wasser Acetessigsäure; beim Kochen mit Alkalien entstehen Acetate; Anilin erzeugt Acetessigsäureanilid; mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazonphenylhydrazid der Acetessigsäure (CH., W., *Soc.* **93**, 948).

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_6O_2$.

1. ***Cyclopentandion-(1.2), 1.2-Diketo-pentamethylen*** $C_5H_6O_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen des Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Syst. No. 1353a) mit verd. Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* **30**, 1471; **35**, 3208). — Farblose Krystallmasse von schwachem chinonartigem Geruch. F: 55—56°. Kp_{20}: 105°. Mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als die aliphatischen 1.2-Diketone. Zerfließt an der Luft allmählich unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sehr wenig in CS_2, Ligroin. Rötet Lackmuspapier. Wird aus der äther. Lösung durch NH_3 als Ammoniumsalz gefällt. Die äther. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot violett gefärbt. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Alkalien momentan unter Braunfärbung verändert. Die Alkalisalze zersetzen sich bald unter Schwärzung. — 1.2-Diketo-pentamethylen reduziert FEHLINGsche und ammoniakalische Silberoxydlösung. Wird von $KMnO_4$ zu Bernsteinsäure, von H_2O_2 zu Glutarsäure oxydiert. Bildet eine in Wasser leicht lösliche Disulfitverbindung. Liefert ein Dioxim. Gibt mit Benzoylchlorid ein krystallisiertes O-Benzoylderivat. Mit Anilin entsteht ein Monoanil. Phenylisocyanat reagiert unter Bildung eines Urethanes $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C{<}{CH\cdot CH_2 \atop CO\cdot CH_2}$. Mit o-Phenylendiamin bildet sich ein Azin; Phenylhydrazin gibt ein Osazon. 1.2-Diketo-pentamethylen läßt sich mit Diazobenzol auch in essigsaurer Lösung kuppeln. Färbt die Haut schwarz.

Dioxim, Cyclopentandioxim-(1.2) $C_5H_8O_2N_2 = C_5H_6(:N\cdot OH)_2$. Farblose Krystalle (aus viel Wasser). F: ca. 210° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Solvenzien (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472). — Wird von Säuren und Alkalien leicht zersetzt; FEHLINGsche Lösung wird grün gefärbt und beim Erwärmen reduziert (D., *B.* **35**, 3211).

3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) $C_5H_5O_2Cl = H_2C{<}{CHCl\cdot CO \atop CH_2-CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cyclopentandion-(1.2) durch Einw. von wäßr. unterchloriger Säure oder von 1 Mol.-Gew. Chlor in Gegenwart von Wasser oder CCl_4 (D., *B.* **35**, 3213). Bei der Destillation

der 6-Chlor-hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1) (?) (Bd. III, S. 763) (HANTZSCH, *B.* **22**, 1261; vgl. D., *B.* **35**, 3203, 3213). Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von 2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3) (?) (s. u.) mit Zinkstaub (und Wasser) (H., *B.* **22**, 1261; vgl. D., *B.* **35**, 3203, 3213). — Krystalle. F: 137° (H.), 139° (D.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (D.). NH_3 fällt aus der äther. Lösung das Ammoniumsalz als farblosen Niederschlag (D.). — Wird von H_2O_2 in alkal. Lösung zu Bernsteinsäure oxydiert (D.). Kuppelt nicht mit Diazobenzol (D.). $FeCl_3$ erzeugt eine tiefrote Färbung (H.; D.). — Kaliumsalz. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (D.).

3-Brom-cyclopentandion-(1.2) $C_5H_5O_2Br = H_2C<\begin{matrix}CHBr\cdot CO\\ CH_2—CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cyclopentandion-(1.2) analog dem Chlorderivat (D., *B.* **35**, 3216). — F: 155°.

5-Chlor-3.3-dibrom-cyclopentandion-(1.2) $C_5H_3O_2ClBr_2 = H_2C<\begin{matrix}CBr_2\cdot CO\\ CHCl\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen einer Chloroformlösung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1.2) mit Brom (D., *B.* **35**, 3214). — Krystalle (aus Chloroform oder Wasser). F: 121—122° (unscharf). Löslich in Alkali. Färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun.

Hypobromit des 1-Chlor-4.4-dibrom-cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_5H_2O_2ClBr_3 = H_2C<\begin{matrix}CBr_2\cdot CO\\ CCl : C\cdot OBr\end{matrix}$ s. Syst. No. 740.

3.3.5-Tribrom-cyclopentandion-(1.2) $C_5H_3O_2Br_3 = H_2C<\begin{matrix}CBr_2—CO\\ CHBr\cdot CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) mit überschüssigem Brom in indifferenten Solvenzien (DIECKMANN, *B.* **30**, 1472; *B.* **35**, 3216). — Nadeln (aus Petroläther); Krystalle (aus Wasser, CCl_4 oder CS_2). F: 155°.

2. ***Cyclopentandion-(1.3), 1.3-Diketo-pentamethylen*** $C_5H_6O_2 = \begin{matrix}H_2C—CO\\ H_2C—CO\end{matrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3) (?) $C_5H_4O_2Cl_2 = \begin{matrix}H_2C—CO\\ H_2C—CO\end{matrix}>CCl_2$ (?). *B.* Bei der trocknen Destillation der Säure $CHCl_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$ (?) (Bd. III, S. 763) (HANTZSCH, *B.* **22**, 1260). — Nadeln. F: 118—119°. Sublimiert leicht, ist aber nicht unzersetzt destillierbar. Sehr beständig gegen konz. Schwefelsäure.

1-Imid des 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3) $C_5H_2ONCl_5 = \begin{matrix}Cl_2C——CO\\ Cl_2C—C(:NH)\end{matrix}>CHCl$ oder $\begin{matrix}Cl_2C——CO\\ ClHC—C(:NH)\end{matrix}>CCl_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man sättigt eine Lösung des niedrigschmelzenden Hexachlorcyclopentenons (S. 49) in Benzol unter Kühlung mit Ammoniak und läßt 10—12 Stdn. stehen (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2224; Z., ROHDE, *A.* **299**, 375). — Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 127°; Blättchen (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 118°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, schwer in Benzin (Z., K.; Z., R.). — Addiert in Eisessig Chlor zu 2.2.3.4.4.5.5-Heptachlor-3-amino-cyclopentanon-(1) (s. u.) (Z., R.). Wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu 1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (S. 570) reduziert (Z., R.). Sehr beständig gegen Säuren; in Alkalien zunächst unverändert löslich, bei längerer Einw. tritt Zersetzung ein (Z., R.).

Hexachlor-cyclopentandion-(1.3) $C_5O_2Cl_6 = \begin{matrix}Cl_2C—CO\\ Cl_2C—CO\end{matrix}>CCl_2$. *B.* Durch Chlorierung des 1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) (S. 570) in Eisessig-Suspension (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 378). — Dicke Krystalle (aus Essigsäure oder Benzin). F: 70°. Leicht löslich, außer in Wasser. — Wird von Zinnchlorür leicht zu 1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) reduziert. Bei der Einw. von Ammoniak auf die Benzollösung entsteht das Amid der α.α.β.β.δ.δ-Hexachlor-lävulinsäure. Natronlauge spaltet unter Bildung von Trichloracrylsäure.

2.2.3.4.4.5.5-Heptachlor-3-amino-cyclopentanon-(1) $C_5H_2ONCl_7 = \begin{matrix}Cl_2C——CO\\ Cl_2C—CCl(NH_2)\end{matrix}>CCl_2$. *B.* Man sättigt die Lösung von Pentachlor-cyclopentandion-(1.3)-imid-(1) (s. o.) in 10 Tln. Eisessig mit Chlor und läßt 10—12 Stdn. stehen (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 376). — Stark glänzende Prismen (aus Benzin). F: 72°. Kp_{30-33}: 165°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, unlöslich in wäßr. Alkalien. Geruch schwach und charakteristisch. Gegen Salpetersäure und gegen heiße konz. Schwefelsäure beständig. — Wird durch $SnCl_2$ zu 1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) reduziert. Alkoh. Kali zersetzt rasch.

2.2-Dichlor-4-brom-cyclopentandion-(1.3) (?) $C_5H_3O_2Cl_2Br = \frac{BrHC-CO}{H_2C-CO}>CCl_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von 2.2-Dichlor-cyclopentandion-(1.3) (?) mit trocknem Brom (HANTZSCH, *B.* **22**, 1261). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt gegen 67°.

2.2.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) $C_5H_2O_2Br_4 = \frac{BrHC-CO}{BrHC-CO}>CBr_2$. *B.* Aus 4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (S. 571), verteilt in 8 Tln. CS_2, und Brom (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 193). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 83°. Leicht löslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat und Alkohol 1.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5); beim Erhitzen mit 90%iger Essigsäure auf 100° entsteht außerdem 2.2.5-Tribrom-cyclopentanol-(4)-dion-(1.3).

2.4.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) $C_5H_2O_2Br_4 = \frac{Br_2C-CO}{BrHC-CO}>CHBr$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (S. 571) und Brom (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 196). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 87°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, weniger in Alkohol, Essigsäure, schwer in Wasser, Ligroin. — Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht der Methyläther des 4.4.5-Tribrom-cyclopentanol-(2)-dions-(1.3) oder 2.5.5-Tribrom-cyclopentanol-(4)-dions-(1.3). Beim Erwärmen mit alkoh. Natriumacetat entsteht 1.2.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5).

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_8O_2$.

1. ***Cyclohexandion-(1.3), 1.3-Diketo-hexamethylen*** bezw. ***Cyclohexen-(1)-ol-(1)-on-(3)*** $C_6H_8O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH_2$ bezw. $H_2C<\frac{CH_2\cdot C(OH)}{CH_2\cdot CO}>CH$, gewöhnlich ***Dihydroresorcin, Hydroresorcin*** genannt. *B.* Entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 kg 2%igem Natriumamalgam in eine siedende Lösung von 100 g Resorcin in 1 Liter Wasser unter Einleiten von CO_2; man setzt alle 4 Stdn. je 100 ccm siedendes Wasser hinzu, kühlt, wenn alles Amalgam verbraucht ist (nach etwa 20 Stdn.) ab und leitet CO_2 ein, bis $NaHCO_3$ auszufallen beginnt. Nun entfernt man unangegriffenes Resorcin durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 1 Liter Äther, säuert mit Schwefelsäure (100 ccm konz. Säure + 100 ccm Wasser) an, filtriert, entfernt erst aus dem Filtrat mit 300 ccm Äther ein nicht krystallisierendes Produkt und gewinnt dann durch 10-maliges Ausschütteln mit je 1 Liter Äther das Dihydroresorcin (MERLING, *A.* **278**, 28; Höchster Farbw., D. R. P. 77317; *Frdl.* **4**, 1118). Durch Reduktion von Oxyhydrochinon oder dessen Carbonsäure (Syst. No. 1135) in siedender wäßr. Lösung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von Wasserstoff (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2841). Aus Cyclohexandioxim-(1.3) (S. 555) beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 502). Aus γ-Acetyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 686), gelöst in absol. Äther, und alkoholfreiem Natriumäthylat (VORLÄNDER, *A.* **294**, 270; v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 190).

Prismen (aus Benzol oder Essigester). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 104—106° (ME.), 105—106° (K., G.), 102—105° (V.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (v. SCH., V.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, siedendem Benzol, sehr schwer in absol. Äther, Ligroin, CS_2 (ME.). Molekular-Refraktion: BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 426. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,55\times 10^{-5}$ (v. SCH., V.). Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer (ME.); bildet mit Alkalicarbonaten neutral reagierende Salze; verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge und Phenolphthalein als einbasische Säure (v. SCH., V.). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung voilettrot (ME.). — Bei anhaltendem Schmelzen von Dihydroresorcin entsteht eine glasartige gelbe Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ (unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge) (ME.). Dihydroresorcin reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Kochen nicht, dagegen in der Wärme ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (ME.). Dihydroresorcin entfärbt sogleich kaltes wäßr. Kaliumpermanganat; in Gegenwart von Soda wird es von $KMnO_4$ zunächst zu Glutarsäure und CO_2, dann zu Bernsteinsäure und Oxalsäure oxydiert (ME.). Bei der Einw. von Natriumhypobromit entsteht Glutarsäure neben Bromoform (V., KOHLMANN, *B.* **32**, 1878). Dihydroresorcin liefert in Chloroform mit PCl_3 1-Chlor-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 51), mit PCl_5 1.3-Dichlor-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 114), mit PBr_3 1-Brom-cyclohexen-(1)-on-(3) (S. 51) (CROSSLEY, HAAS, *Soc.* **83**, 498). Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu einem Dioxim (ME.). Dihydroresorcin addiert in gekühlter Chloroformlösung glatt 1 Mol. Brom zu einem unbeständigen Dibromid, das langsam spontan, rasch an siedendes Wasser 1 HBr abgibt unter Bildung von 2-Brom-cyclohexandion-(1.3) (ME., *A.* **278**, 42). Addiert in Chloroform (ME.) oder Eisessig (CR., H.) HCl zu 3-Chlor-cyclohexanol-(3)-on-(1) (S. 555). Reagiert mit HBr in Eisessig analog (CR., H.). Bei längerem Kochen mit Wasser und Barythydrat entsteht γ-Acetyl-buttersäure (V.,

A. **294**, 272). Alkylbromide und -jodide reagieren mit Dihydroresorcin-silber unter Bildung der Äther $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO—CH}>C\cdot O\cdot R$, die jedoch infolge ihrer großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nicht rein dargestellt werden konnten; beim Verdunsten der wäßr. Lösung des *Methyläthers auf dem Wasserbad bleibt Dihydroresorcin zurück* (ME., *A.* **278**, 45). Aus Dihydroresorcin-silber und Acetylchlorid bezw. Benzoylchlorid wurden sehr zersetzliche Acylderivate erhalten (ME.). Dihydroresorcin reagiert leicht ohne Kondensationsmittel mit Aldehyden, indem sich je 2 Moleküle Dihydroresorcin mit 1 Molekül Aldehyd unter Wasseraustritt vereinigen (V., *A.* **309**, 348). So entsteht mit wäßr. Formaldehyd die Verbindung $CH_2\left[HC<\substack{CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2}>CH_2\right]_2$ (Syst. No. 716) (ME.; V., KALKOW, *A.* **309**, 356), und mit Benzaldehyd die entsprechende Verbindung (Syst. No. 720) (V., STRAUSS, *A.* **309**, 375). Dihydroresorcin liefert mit 2 Tln. Acetylchlorid das unbeständige Acetyldihydroresorcin (vgl. oben) und 3-Chlor-cyclohexanol-(3)-on-(1) (s. u.) (ME.). Vereinigt sich mit wäßr. oder nascenter Blausäure zu einem Dicyanhydrin (Syst. No. 1160) (ME.). Liefert mit 1 Mol. Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 1967); beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbade bildet sich die Verbindung $H_2C<\substack{CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\\CH_2\cdot C(N:N\cdot C_6H_5)}>CH$ (Syst. No. 2134) (ME.).

Salze: MERLING, *A.* **278**, 31. $NaC_6H_7O_2$ (bei 110°). Zerfließliche Krystallmasse. — $AgC_6H_7O_2$. Nadeln. — $Ca(C_6H_7O_2)_2$ (bei 110°). Krystallmasse. Unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$ (bei 110°). Krystallmasse. Unlöslich in Alkohol.

3-Chlor-cyclohexanol-(3)-on-(1), Dihydroresorcin-hydrochlorid $C_6H_9O_2Cl$. Konstitution nach einer Privatmitteilung von MERLING: $H_2C<\substack{CH_2\cdot CCl(OH)\\CH_2———CO}>CH_2$. — *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Dihydroresorcin in Chloroform (ME., *A.* **278**, 41) oder in Eisessig (CROSSLEY, HAAS, *Soc.* **83**, 499) mit HCl. Bei der Selbstzersetzung des 1-Chlor-cyclohexen-(1)-ons-(3) (S. 51) (C., H.). — Nadeln, die bei 125° erweichen und bei 130—135° unter Gasentwicklung schmelzen; zerfließlich (C., H.). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform (ME.). — Zersetzt sich, besonders in seinen Lösungen, sehr leicht in Dihydroresorcin und HCl (ME.; C., H.).

3-Brom-cyclohexanol-(3)-on-(1), Dihydroresorcin-hydrobromid $C_6H_9O_2Br$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CBr(OH)\\CH_2———CO}>CH_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Dihydroresorcin in Eisessig mit HBr (CROSSLEY, HAAS, *Soc.* **83**, 500). Bei der Selbstzersetzung des 1-Brom-cyclohexen-(1)-ons-(3) (C., H.). — Erweicht bei 134° und schmilzt bei 143—145° unter Gasentwicklung. Sehr zerfließlich; unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aceton.

Cyclohexandioxim-(1.3), Dihydroresorcin-dioxim $C_6H_{10}O_2N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)}>CH_2$. *B.* Beim Vermischen konz. wäßr. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dihydroresorcin, 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Soda (MERLING, *A.* **278**, 34). Aus 3-Hydroxylamino-cyclohexanoxim-(1) (Syst. No. 1938) mit HgO in siedendem Wasser (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 502). — Krystallisiert aus viel Wasser mit $2H_2O$ in Prismen oder Nadeln (ME.). Krystallisiert auch mit 1 Mol. H_2O (ME.). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 154—157° (ME.), 155,5° (K., G.), gegen 156° (VORLÄNDER, *A.* **294**, 271). Verpufft beim Erhitzen über der Flamme (V.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser (ME.). Leicht löslich in Alkalien und verd. Salzsäure (K., G.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (ME.; K., G.). Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Dihydroresorcin (K., G.). Wird in siedendem Alkohol von Natrium zu 1.3-Diamino-cyclohexan (Syst. No. 1741) reduziert (ME.). — $C_6H_{10}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (ME.).

2.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexandion-(1.3), Heptachlor-dihydroresorcin $C_6HO_2Cl_7$ = $ClHC<\substack{CCl_2\cdot CO\\CCl_2\cdot CO}>CCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung von Resorcin in 10 Tln. trocknem Chloroform, bis eine Probe beim Verdunsten keine Krystalle mehr liefert (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **24**, 912). — Krystalle. F: 50°; Kp_{25}: 170—175°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (Z., R.). — Wasser wirkt zersetzend (Z., R.). Mit Natriumacetat entsteht 2.2.4.6.6-Pentachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) (Z., FUCHS, *B.* **26**, 513 Anm. 1). $SnCl_2$ oder schwefligsaures Salz reduziert zu 2.4.6-Trichlorresorcin (Bd. VI, S. 820) (Z., R.). Beim Behandeln der essigsauren Lösung mit Chlor in Gegenwart von Eis (Z., R.) oder mit Chlorkalk (Z., v. LOHR, *B.* **25**, 2224) entsteht 2.2.3.4.4.6.6.6-Oktachlor-hexanon-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 686).

2-Brom-cyclohexandion-(1.3) bezw. **2-Brom-cyclohexen-(1)-ol-(1)-on-(3)**, $C_6H_7O_2Br = H_2C<{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}>CHBr$ bezw. $H_2C<{CH_2\cdot C(OH) \atop CH_2\cdot CO}>CBr$, **Bromdihydroresorcin.** *B.* Zu einer kalten Lösung von Dihydroresorcin in Chloroform tröpfelt man 1 Mol. Brom und kocht das entstandene Dibromid mit Wasser (MERLING, *A.* **278**, 42). — Nadeln (aus Alkohol), Blätter (aus Chlorbenzol). Schmilzt bei 166° unter Abspaltung von HBr. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $NaC_6H_6O_2Br$. Glänzende Krystalle.

2. ***Cyclohexandion-(1.4), 1.4-Diketo-hexamethylen, p-Chinon-tetrahydrid, Tetrahydro-p-chinon*** $C_6H_8O_2 = OC<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>CO$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge neben vielen anderen Verbindungen bei der Destillation von bernsteinsaurem Calcium (FEIST, *B.* **28**, 739). Durch Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Tonerde auf 400°, neben anderen Produkten (SENDERENS, *Bl.* [4] **5**, 485). Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäure $HO_2C\cdot CH<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1353a) auf 200° (HERRMANN, *A.* **211**, 321; BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2170). — *Darst.* Man löst 100 g Succinylobernsteinsäurediäthylester unter Kühlung in 420 ccm konz. Schwefelsäure, gießt auf 1450 g Eis, fügt 40 ccm Alkohol hinzu und kocht 16 Stdn. lang; man destilliert den Alkohol ab, neutralisiert den Rückstand annähernd mit geglühter Soda unter Vermeidung eines Überschusses und entfernt das gebildete Natriumsulfat durch Ausfrieren; das Filtrat davon sättigt man mit Ammonsulfat und schüttelt die Lösung 5—6mal mit Chloroform aus (BAEYER, *A.* **278**, 91). — Feine Nadeln (aus Petroläther); flache Prismen (aus kaltem Wasser); Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (VILLIGER, *Z. Kr.* **21**, 352; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 612). F: 78° (B., N.; B.; F.). Sublimiert bereits bei 100°; leicht löslich in Lösungsmitteln (HE.). Absorption im Ultraviolett: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **73**, 603. Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt (HE.). — Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun (HE.). Cyclohexandion-(1.4) wird in der Wärme von $MnO_2 + H_2SO_4$ (H.) oder von $FeCl_3$ (B.) zu Chinon oxydiert. Entfärbt momentan eine sodahaltige $KMnO_4$-Lösung (B.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (HE.). Wird von Natriumamalgam in Gegenwart von $NaHCO_3$, unter Einleiten von CO_2 zu cis- und trans-Chinit (Bd. VI, S. 741) reduziert (B.). Gibt mit PCl_5 in Chloroform p-Dichlor-benzol und daneben eine aus Alkohol in Prismen krystallisierende, bei 125,5° schmelzende und in Nadeln sublimierende Substanz (1.1.4.4-Tetrachlor-cyclohexan, $C_6H_8Cl_4$?) (KISHNER, Ж. **25**, 126; *B.* **26** Ref., 590). Liefert mit Brom schon in der Kälte Bromanil (H.). Bildet mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda das Dioxim (B., N.). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Cyclohexandion-(1.4) und Hydroxylamin: PETRENKO-KRITSCHENKO, LORDKIPANIDSE, Ж. **33**, 435; *B.* **34**, 1704. Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon (Syst. No. 1967) (B., N.). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Cyclohexandion-(1.4) und Phenylhydrazin: P.-K., L.; P.-K., JELTSCHANINOW, Ж. **35**, 149; *A.* **341**, 155). Cyclohexandion-(1.4) läßt sich durch Behandlung mit Benzaldehyd und HCl in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum zu Benzylhydrochinon (Bd. VI, S. 994), analog mit Anisaldehyd zu Anisylhydrochinon (Bd. VI, S. 1135) kondensieren (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3487). Gibt mit KCN in Gegenwart von Salzsäure 1.4-Dicyan-cyclohexandiol-(1.4) (Syst. No. 1160) (BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2176; ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* **40**, 2890). Gibt mit KCN und NH_4Cl 1.4-Diamino-1.4-dicyan-cyclohexan (Syst. No. 1908) (Z., SCH., *B.* **40**, 2888). Wird von Essigsäureanhydrid bei 160° nicht angegriffen (B., N.).

Isochinontetrahydrid $C_6H_8O_2$ s. bei Succinylobernsteinsäureester, Syst. No. 1353a.

1.4-Diketo-hexamethylen-bis-dimethylacetal $C_{10}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>C(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäureester und Methylalkohol bei 200° (STOLLÉ, *B.* **34**, 1344). — F: 80—81°.

1.4-Diketo-hexamethylen-bis-diäthylacetal $C_{14}H_{28}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_8(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.4-Diketo-hexamethylen in Alkohol und salzsaurem Formiminoäthyläther (Bd. II, S. 28) (STOLLÉ, *B.* **34**, 1345; vgl. CLAISEN, *B.* **31**, 1011). Durch 10—20-stdg. Erhitzen von 3 g Succinylobernsteinsäureester mit 50 g absol. Alkohol auf 200°, neben gelbgrünen Nädelchen vom Schmelzpunkt 132—133° (2.5-Dioxy-terephthalsäureester ?) (ST.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 89°; spaltet beim Erhitzen Alkohol ab (ST.).

Cyclohexandioxim-(1.4) $C_6H_{10}O_2N_2 = HO\cdot N:C<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.4-Diketo-hexamethylen, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2170). Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf eine alkoh. Lösung des 1.4-Dichlor-1.4-dinitroso-cyclohexans (Bd. V, S. 26) (PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3109). Das Hydrochlorid entsteht aus der Verbindung $C_6H_8O_2N_2Cl_2$ (Bd. V, S. 26) durch Eisessig-Salzsäure bei 50—100° (P.,

St., *B.* **35**, 3111). — Krystalle (aus Wasser). F: 188° (P., St.); schmilzt, rasch erhitzt, bei 200°, langsam erhitzt, bei 192° unter geringer Zersetzung; ziemlich löslich in Wasser (B., N.). — Wird in alkoh. Lösung von Natrium zu 1.4-Diamino-cyclohexan (Syst. No. 1741) reduziert (B., N.). Bei der Einw. von Halogenen entstehen im wesentlichen 1.4-Dihalogen-1.4-dinitroso-cyclohexane, daneben kleinere Mengen der mit diesen isomeren Verbindungen $C_6H_8O_2N_2Hlg_2$ (Bd. V, S. 26) (P., St., *B.* **35**, 3101). — $C_6H_{10}O_2N + HCl$. Pfeilspitzförmige, distelartig vereinigte Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., St., *B.*, **35**, 3112).

1.4-Diketo-hexamethylen-bis-thiosemicarbazon $C_8H_{14}N_6S_2 = C_6H_8(:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2)_2$. Weiße Krystallmasse. F: 210—215° (Schwärzung); unlöslich in den üblichen Mitteln (Freund, Schander, *B.* **35**, 2605).

2.3.5.6-Tetrachlor-cyclohexandion-(1.4), p-Chinon-tetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4 = OC<\substack{CHCl\cdot CHCl\\CHCl\cdot CHCl}>CO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Äther, neben Chloranil (Peratoner, Genco, *G.* **24** II, 386). Man leitet $^1/_2$ Stde. lang trocknes Chlor durch eine abgekühlte Lösung von p-Chinon-dichlorid (S. 573) in 40 Tln. trocknem $CHCl_3$ (Nef, Clark, *Am.* **13**, 424; C., *Am.* **14**, 557). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 226° unter Zersetzung; sublimierbar; unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (C.). — Beständig gegen starke Salpetersäure (N., C.). Beim Kochen mit verd. Alkohol entstehen 2.6-Dichlor-chinon (S. 633) und 2.5-Dichlor-chinon (S. 632) (C.). Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) in Hydrochinon übergeführt (C.). Wäßr. schweflige Säure erzeugt Trichlorhydrochinon (P., G.).

5.6-Dichlor-2.3-dibrom-cyclohexandion-(1.4), p-Chinon-dichlorid-dibromid $C_6H_4O_2Cl_2Br_2 = OC<\substack{CHBr\cdot CHBr\\CHCl\cdot CHCl}>CO$. *B.* Aus Chinondichlorid in $CHCl_3$ und 2 At.-Gew. Brom (Nef, Clark, *Am.* **13**, 424; C., *Am.* **14**, 559). — Krystallinisch. Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung (C.). — Beständig gegen starke Salpetersäure (N., C.). Beim Kochen mit gewöhnlichem Alkohol entstehen 5-Chlor-2-brom-chinon und 6-Chlor-2-brom-chinon (N., C.; C.).

2.3.5.6-Tetrabrom-cyclohexandion-(1.4), p-Chinon-tetrabromid $C_6H_4O_2Br_4 = OC<\substack{CHBr\cdot CHBr\\CHBr\cdot CHBr}>CO$. *B.* Aus p-Chinon mit 2 Mol.-Gew. Brom in $CHCl_3$, besonders rasch in Gegenwart von HBr (Nef, *Am.* **12**, 485; *J. pr.* [2] **42**, 185). — Glänzende, äußerst schwer lösliche Schuppen. Schmilzt unter völliger Zers. bei 170—175°. — Beständig gegen warme rauchende Salpetersäure. Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkohol in HBr, 2.5-Dibrom-chinon und 2.6-Dibrom-chinon. Wird von Zinkstaub und Eisessig glatt zu Hydrochinon reduziert.

3. ***1-Methyl-cyclopentandion-(2.4)*** $C_6H_8O_2 = \substack{H_2C\cdot CO\\OC\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

2-Imid des 1.3.5.5- oder 3.3.5.5-Tetrachlor-1-methyl-cyclopentandions-(2.4) (?) $C_6H_5ONCl_4 = \substack{ClHC\cdot C(:NH)\\OC\text{——}CCl_2}>CCl\cdot CH_3$ oder $\substack{Cl_2C\cdot C(:NH)\\OC\text{——}CCl_2}>CH\cdot CH_3$ (?). Als solches ist vielleicht die auf S. 53 aufgeführte Verbindung $C_6H_5ONCl_4$ aufzufassen.

4. ***1-Methylal-cyclopentanon-(2)*** bezw. ***1-Methenol-cyclopentanon-(2), Oxymethylen-cyclopentanon*** $C_6H_8O_2 = \substack{H_2C\cdot CO\\H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CHO$ bezw. $\substack{H_2C\cdot CO\\H_2C\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$. *B.* Aus Cyclopentanon und Amylformiat bei Gegenwart von Natrium (Wallach, Steindorff, *A.* **329**, 114). — Weiße Krystallmasse. F: 72—73°. — Mit Semicarbazid entsteht die Verbindung $H_2C<\substack{CH_2\cdot C:N\\CH_2\cdot C:CH}>N\cdot CO\cdot NH_2$ oder $H_2C<\substack{CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\\CH_2\cdot C\text{———}CH}>N$ (Syst. No. 3469).

5. ***1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_6H_8O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CO\\CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1309) mit Barytwasser (Schroeter, Stassen, *B.* **40**, 1609). — Krystalle (aus Benzol). F: 135°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Äther. Verhält sich bei der Titration mit Phenolphthalein wie eine einbasische Säure.

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexandion-(2.3)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch 2-stdg. Kochen einer Lösung von 1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)-on-(3) (Syst. No. 767) in 5 $^0/_0$iger Schwefelsäure (HARRIES, *B.* **35**, 1178). — Spieße (aus Petroläther). F: 64—65°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich, außer in Wasser; wird von siedender Natronlauge gelöst. — Färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Die Semicarbazone schmelzen bei 182° und 244°. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht in der Wärme ein Bis-phenylhydrazon (Syst. No. 1967).

2. ***1-Methyl-cyclohexandion-(2.6)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(6)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(OH)}{CH_2——CO}>C\cdot CH_3$, ***Methyldihydroresorcin.*** *B.* Aus γ-Propionyl-buttersäure-äthylester (Bd. III, S. 697) und Natriumäthylat in Gegenwart von Äther (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 573; *Bl.* [4] **3**, 425). — Krystalle. F: 210° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser (3 $^0/_{00}$ bei 25°), unlöslich in Äther. Molekular-Refraktion: B., M. — Mit Semicarbazid entsteht eine bicyclische Verbindung $C_8H_{11}ON_3$ (Syst. No. 3469).

Dioxim, 1-Methyl-cyclohexandioxim-(2.6) $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_7(:N\cdot OH)_2$. Nadeln. F: 220°; schwer löslich in Alkohol und Wasser (B., M., *Bl.* [4] **3**, 427).

3. ***1-Methyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CH_2}{CO——CH_2}>CH\cdot CH_3$, ***Dihydroorcin, Methyldihydroresorcin.*** *B.* Beim Behandeln von γ-Acetyl-isovaleriansäure-äthylester (Bd. III, S. 700) in absol.-äther. Lösung mit alkoholfreiem Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2182). Bei Einw. von Natriumamalgam auf eine kochende, $NaHCO_3$ enthaltende wäßr. Lösung von Orcin (Bd. VI, S. 882) unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1801). Beim Kochen von 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1353a) mit konz. Lauge (KN., *A.* **289**, 170). — *Darst.* Durch etwa 14-tägige Einw. von wäßr.-alkoh. Kalilauge auf das Natriumsalz des 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Syst. No. 1309) (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 192). — Lange Spieße (aus heißem Wasser). F: 122° (V., KA.), 125° bis 126° (KN.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Wasser, schwer in Äther, Ligroin (KN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,57\times 10^{-5}$ (v. SCH., V.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer; sie wird durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt (V., KA.). — Beim Kochen von Dihydroorcin mit Barytwasser entsteht γ-Acetyl-isovaleriansäure (V., KA.; v. SCH., V.). Dihydroorcin reagiert mit wäßr. Formaldehydlösung wie Dihydroresorcin (vgl. S. 555); es entsteht „Methylenbishydroorcin" (Syst. No. 716) (KN.; V., KA., *A.* **309**, 370).

Dioxim, 1-Methyl-cyclohexandioxim-(3.5) $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_7(:N\cdot OH)_2$. Glänzende Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 155—157° (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 1802), 155° (KNOEVENAGEL, *A.* **289**, 172). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***1-Methylal-cyclohexanon-(2)*** bezw. ***1-Methenol-cyclohexanon-(2), Oxymethylen-cyclohexanon*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CHO$ bezw. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon, Amylformiat und Natrium (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 117). — Öl. Kp_{55}: 98—100°.

5. ***1-Äthylon-cyclopentanon-(2)*** $C_7H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus δ-Acetyl-valeriansäure-äthylester (Bd. III, S. 698) und trocknem Natriumäthylat in Gegenwart von absol. Äther (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1402). — Flüssig. Kp_8: 75°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

6. ***1-Methyl-2-methylal-cyclopentanon-(3)*** bezw. ***2-Methyl-1-methenol-cyclopentanon-(5)*** oder ***1-Methyl-3-methylal-cyclopentanon-(4)*** bezw. ***3-Methyl-1-methenol-cyclopentanon-(5), Oxymethylen-methylcyclopentanon*** $C_7H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_5H_6O\cdot CHO$ bezw. $CH_3\cdot C_5H_5O:CH\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3), Amylformiat und Natrium (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 116). — Krystallmasse. F: 53—54°. Kp_{22}: 105—112°.

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$.

1. ***1-Methylal-cycloheptanon-(2), α-Formyl-suberon*** bezw. ***1-Methenol-cycloheptanon-(2), α-Oxymethylen-suberon*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CO\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>CH\cdot CHO$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CO\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>C{:}CH\cdot OH$. *B.* Aus Suberon, Amylformiat und Natrium (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 128). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{10}: 100°.

2. ***1-Äthylon-cyclohexanon-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Essigester in Gegenwart von Natrium (LESER, *C. r.* **141**, 1032). — Flüssigkeit von starkem durchdringendem Geruch. Kp_{18}: 111—112°. D°: 1,0782. n_D: 1,51384. Löslich in Alkalien. — Bildet ein bei 159° schmelzendes Monosemicarbazon und ein Dioxim. — Wird durch heiße Alkalilaugen in ε-Acetyl-capronsäure aufgespalten. — $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$. Stahlgraue Blättchen (aus Alkohol).

3. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$ bezw. $HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)\cdot CH_2\\ CO\text{——}CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$, ***Dimethyldihydroresorcin.*** *B.* Bei Einw. von Malonester auf je 2 Mol.-Gew. Aceton und Natriumäthylat, neben 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1309) (STOBBE, MEYER, *B.* **28**, 1123; ST., *B.* **34**, 1956). Aus Phoron (Bd. I, S. 751) und 2 Mol.-Gew. Natriummalonester in kochender absol.-alkoh. Lösung (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 335 Anm.; V., GÄRTNER, *A.* **304**, 8). Aus β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 708) durch Erwärmen mit Natriumäthylat in Äther (V., GÄRTNER, *A.* **304**, 20). Aus 3.5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4) (Bd. V, S. 117) entweder durch Auflösen in HBr-Eisessig und Eingießen der Lösung in Eiswasser oder durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **81**, 827, 828). Durch Kochen von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 58) mit Kalilauge (CR., LE S., *Soc.* **83**, 118). Aus dem rohen (aus Malonester und Mesityloxyd mit Natriumäthylat gewonnenen) 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester durch Abspaltung von CO_2 und Alkohol mittels wäßr.-alkoh. Kalis bei gewöhnlicher Temperatur (V., ERIG, *A.* **294**, 314), oder mittels kochender Barytlösung (KOMPPA, *B.* **32**, 1422). — Lange, dicke, citronengelbe Nadeln (aus Wasser), rechtwinklige farblose Prismen (aus Alkohol und Äther). Monoklin prismatisch (POPE, *Soc.* **75**, 774; LUEDECKE, *C.* **1906** I, 33; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 613). Dimethyldihydroresorcin beginnt oberhalb 130°, sich zu zersetzen; bei 140° färben sich die an der Luft liegenden Teilchen rötlich, bei etwa 145° schmilzt der größere Teil zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 148° klar wird (v. SCH., V., *A.* **308**, 193); F: 144—144,5° (KOM.), 147° bis 148° (ST.), 148,5° (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 773). 100 ccm der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,416 g Dimethyldihydroresorcin (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 193). Sehr wenig löslich in Petroläther, löslich in Chloroform, Benzol, Essigester (CR.); schwer löslich in Äther (V.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1351. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $0,71\times10^{-5}$ (v. SCH., V.). Leitfähigkeit in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233. Die alkoh.-wäßr. Lösung von Dimethyldihydroresorcin wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt (V., E., *A.* **294**, 315). — Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht β.β-Dimethylglutarsäure (CR., *Soc.* **75**, 777). Beim Sättigen von Dimethyldihydroresorcin in Chloroform mit Chlor entsteht der Unterchlorigsäureester des 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) (Syst. No. 740) (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 256). Beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform wird zunächst Brom addiert, dann bildet sich 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) (S. 562) (CR., *Soc.* **75**, 775; V., KOH., *A.* **322**, 240); mit überschüssigem Brom entsteht der Unterbromigsäureester des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) (Syst. No. 740) (V., KOH., *A.* **322**, 257; HAAS, *Soc.* **89**, 194). Jod wirkt (in Chloroform) auch bei Wasserbadtemperatur nicht auf Dimethyldihydroresorcin ein, wandelt aber das Natriumsalz in 4-Jod-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) um; eine Lösung von Dimethyldihydroresorcin und Jod in KI und K_2CO_3 scheidet beim Erwärmen auf 50—60° Jodoform ab (V., KOH., *A.* **322**, 239). Die Einw. von Hypochloriten auf Dimethyldihydroresorcin führt erst zum 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) (V., KOH., *A.* **322**, 246), dann zu β.β-Dimethyl-glutarsäure (V., KOH., *A.* **322**, 246, 258; WALKER, WOOD, *Soc.* **89**, 599; KOMPPA, *A.* **368**, 135). Bei der Einw. von Natriumhypobromit bildet sich erst das 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) und dann β.β-Dimethyl-glutarsäure neben Bromoform (KOMPPA, *B.*

32, 1423; V., KOH., *B.* **32**, 1879; *A.* **322**, 249). Dimethyldihydroresorcin wird durch Kaliumnitrit und Salzsäure in 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-oxim-(4) (Syst. No. 694) übergeführt (HAAS, *Soc.* **91**, 1437). Bei der Einw. von nitrosen Gasen [entwickelt aus As_2O_3 und mäßig verd. Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser)] entsteht 4-Nitro-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) (HAAS, *Soc.* **91**, 1441). Dimethyldihydroresorcin liefert beim Erwärmen mit PCl_3 und Chloroform 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 58), daneben Dimethyldihydroresorcin-anhydrid (Syst. No. 740) (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **83**, 117). Beim Erhitzen mit PCl_5 und Chloroform entstehen 3.5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4) und wenig 3.5-Dichlor-o-xylol (CR., LE S., *Soc.* **81**, 826, 1534). Einw. von Phosphorbromiden: CR., LE S., *Soc.* **83**, 112. Dimethyldihydroresorcin gibt mit konz. Ammoniaklösung sein Monoimid (s. u.) (HAAS, *Soc.* **89**, 192). Die Reaktion mit Hydroxylamin führt je nach den Mengen zum amorphen Monoxim (GITTEL, *C.* **1906** I, 33) oder zum Dioxim (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 316; GITTEL). Beim Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin mit rauchender Salzsäure auf 230° entsteht *β.β*-Dimethyl-glutarsäure (H., *Soc.* **89**, 200). Beim Sättigen der Eisessiglösung des Dimethyldihydroresorcins mit HCl entsteht 5-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3) (s. u.) (CR., LE S., *Soc.* **81**, 828). Ebenso wird HBr in Eisessig addiert (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 776). Dimethyldihydroresorcin wird beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (CR., RENOUF, *Soc.* **93**, 640) oder beim Erhitzen seines Silbersalzes mit C_2H_5I (CR., *Soc.* **75**, 775) in den Äthyläther seiner Monoenolform (Syst. No. 740) übergeführt. Bei der Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid wird die Bildung von O-Acetyl-Derivat (Syst. No. 740) begünstigt durch Anwesenheit von Dimethylanilin und Chinolin; in Gegenwart von Pyridin oder Natriumacetat dagegen entsteht das C-Acetyl-Derivat [1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexandion-(3.5); Syst. No. 694] (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3374, 3379). Beim Erhitzen mit alkoh. Äthylamin entsteht das Monoäthylimid (S. 561) (HAAS, *Soc.* **95**, 422); entsprechend entsteht mit alkoh. Anilin ein Monoanil (Syst. No. 1604) (GITTEL; HAAS, *Soc.* **89**, 202). Dimethyldihydroresorcin gibt mit Phenylisocyanat die Verbindung $(C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O)^3C_6H_5(:O)^5(CH_3)_2^{1.1}$ (Syst. No. 1625) (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4635). Kondensiert sich mit m- oder p-Phenylendiamin je nach den Mengenverhältnissen zu Verbindungen $C_8H_{12}O:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ oder $C_8H_{12}O:N\cdot C_6H_4\cdot N:C_8H_{12}O$ (HAAS, *Soc.* **89**, 387). Mit 1 Mol.-Gew. oder mehr Phenylhydrazin in Essigester entsteht ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 1967) (GITTEL). — $AgC_8H_{11}O_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 775).

Dimethyldihydroresorcin-monoalkyläther und **Dimethyldihydroresorcin-anhydrid** s. Syst. No. 740.

5-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3), Dimethyldihydroresorcin-hydrochlorid $C_8H_{13}O_2Cl = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(OH)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$[1]. *B.* Bei der Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff auf 3.5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4) (Bd. V, S. 117—118) (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **81**, 828) oder auf 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 58) (C., LE S., *Soc.* **83**, 118) oder auf Dimethyldihydroresorcin (S. 559) (C., LE S., *Soc.* **81**, 828). — Platten. Erweicht bei 105°, gibt bei 126° Gas ab und schmilzt klar bei ca. 131°; verliert sehr leicht HCl (C., LE S., *Soc.* **81**, 828).

5-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3), Dimethyldihydroresorcin-hydrobromid $C_8H_{13}O_2Br = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(OH)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$[1]. *B.* Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf 3.5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4) (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **81**, 827) oder auf 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (C., LE S., *Soc.* **83**, 118) oder auf Dimethyldihydroresorcin (C., *Soc.* **75**, 776). — Platten. Schmilzt unter Zersetzung bei 168° (C., LE. S.), 168—169° (C.). — Wird durch siedendes Wasser in HBr und Dimethyldihydroresorcin zerlegt (C., LE S.).

Dimethyldihydroresorcin-monoimid $C_8H_{13}ON = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. HAAS, *Soc.* **91**, 1433. — *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 20 g Dimethyldihydroresorcin in 15 ccm konz. Ammoniak (HAAS, *Soc.* **89**, 192). — Farblose Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 163,4—164°; leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, wenig in kaltem Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther, unlöslich in starker Kalilauge; die wäßr. Lösung reagiert neutral, sie gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (H., *Soc.* **89**, 192). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, EWBANK, *Soc.* **87**, 1351. — Gibt mit Bromwasser die Verbindung $BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}CH_2}{C(OBr)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 740) (H., *Soc.* **89**, 193; vgl. VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 243). Wird durch KNO_2 und Salzsäure

[1]) So formuliert in Analogie mit Dihydroresorcin-hydrochlorid. Redaktion dieses Handbuches.

in das 3-Imid-4-oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Syst. No. 694) übergeführt (H., *Soc.* **91**, 1444). Wird durch siedendes Alkali wieder in Dimethyldihydroresorcin verwandelt (H., *Soc.* **89**, 194). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak + $ZnCl_2$ auf 160° entsteht Dimethyldihydroresorcin-diimid (s. u.) (H., *Soc.* **89**, 196). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Monoacetylimid (s. u.) (H., *Soc.* **89**, 193). Beim Erhitzen mit alkoh. p-Toluidin und $ZnCl_2$ auf 160° entstehen Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid (Syst. No. 1685) und NH_3 (H., *Soc.* **89**, 194). — Salze: HAAS, *Soc.* **91**, 192. $C_8H_{13}ON + HCl$. Krystalle. F: 186—188°; leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_8H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 135°. — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Platten. F: 197—198° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Dimethyldihydroresorcin-mono-äthylimid $C_{10}H_{17}ON =$ $H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin mit alkoh. Äthylamin (HAAS, *Soc.* **95**, 422). — Tafeln (aus Aceton + Petroläther). F: 118—120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, löslich in Aceton, Benzol, heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braunrot. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 168—170°. — $2C_{10}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 185—186°.

Dimethyldihydroresorcin-mono-acetimid $C_{10}H_{15}O_2N =$ $H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyldihydroresorcin-monoimid mit Essigsäureanhydrid (HAAS, *Soc.* **89**, 193). — Längliche Platten (aus Benzol). F: 157°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. — Liefert mit Bromwasser die gleiche Verbindung $C_8H_{10}O_2Br_2$ wie das nicht acetylierte Imid.

Dimethyldihydroresorcin-diimid $C_8H_{14}N_2 = H_2C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot CH_2\\C(:NH)\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 58) mit alkoh. Ammoniak bei 100° (HAAS, *Soc.* **89**, 194). Aus Dimethyldihydroresorcin-monoimid mit alkoh. Ammoniak und Zinkchlorid bei 160° (HAAS, *Soc.* **89**, 196). — Die freie Base läßt sich nicht isolieren. Beim Erwärmen des Hydrochlorides mit Kalilauge entsteht das Monoimid. — $C_8H_{14}N_2 + HCl$. Weiße Nadeln (aus Alkohol + Äther), die beim Stehen in Prismen übergehen. F: 257—258°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Wasser, Ameisensäure, unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther. — Pikrat $C_8H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 175°. — $2C_8H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Platten (aus Alkohol). F: 215° (Zers.).

Dimethyldihydroresorcin-bis-äthylimid $C_{12}H_{22}N_2 = H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und alkoh. Äthylamin bei 100° (HAAS, *Soc.* **95**, 424). — Die Base konnte nicht rein erhalten werden. — Mit KNO_2 und Salzsäure entsteht das 3-Äthylimid-4-oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5). — $2C_{12}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. F: 208° (Zers.).

1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxime-(3), Dimethyldihydroresorcin-monooxime $C_8H_{13}O_2N = H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. Es existieren 2 wahrscheinlich stereoisomere Formen (GITTEL, *C.* **1906** I, 33).

a) Amorphes Monoxim. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (G.). — Spröde amorphe Masse (aus Äther). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Leicht löslich in Kalilauge, Essigsäure und verd. Salzsäure. — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol kein Dioxim. Mit konz. Salzsäure entsteht das salzsaure Salz des krystallinischen Monoxims.

b) Krystallinisches Monoxim. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus dem amorphen Monoxim und konz. Salzsäure; es gibt in wäßr. Lösung mit Sodalösung das freie krystallisierte Oxim (G.). — Weiße krystallinische Masse. F: 115°. Löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalilauge, Salzsäure und Essigsäure. — Gibt in wäßr. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda das Dioxim. — $C_8H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 152° (unscharf). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1.1-Dimethyl-cyclohexandioxim-(3.5), Dimethyldihydroresorcin-dioxim $C_8H_{14}O_2N_2 = H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin (GITTEL, *C.* **1906** I, 34). Aus dem krystallinischen Monoxim, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (G.). — Flache Prismen mit $2H_2O$ (aus wäßr. Alkohol); das im Vakuum entwässerte Dioxim schmilzt bei 176° (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 316).

Löslich in Alkalilauge, Essigsäure, Salzsäure (G.). — $C_8H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. Färbt sich bei 174° dunkel und zersetzt sich bei 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.).

Dimethyldihydroresorcin-acetimid-semicarbazon $C_{11}H_{18}O_2N_4$ = $H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\\C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyldihydroresorcin-mono-acetylimid (S. 561) in alkoh. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (HAAS, *Soc.* **89**, 193). — Platten (aus Wasser oder Alkohol + Petroläther). F: 208,5° bis 209,5°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Dimethyldihydroresorcin-disemicarbazon $C_{10}H_{18}O_2N_6$ = $H_2C<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)-CH_2\\C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)-CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin und essigsaurem Semicarbazid in Alkohol (HAAS, *Soc.* **89**, 198). — Krystallinisch. F: 213—216° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Chlor-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{11}O_2Cl = ClHC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man tröpfelt eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Alkali zu einer alkal. Lösung von Dimethyldihydroresorcin bei Zimmertemperatur, schüttelt das gebildete Chloroform mit Äther aus und fällt die alkal. Lösung mit Salzsäure (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 246). — Geruchlose Blättchen (aus Alkohol + Wasser) mit $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 161° unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, Aceton, Chloroform. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ bräunlich-violett. — Wird von Natriumamalgam oder von Zinkstaub und Essigsäure zu Dimethyldihydroresorcin reduziert. Spaltet beim Kochen mit Alkalilauge nur sehr wenig Chlor ab.

„Dichlordimethyldihydroresorcin" $C_8H_{10}O_2Cl_2$, ist als Unterchlorigsäureester des 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) $ClC<\begin{matrix}C(OCl)\cdot CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ eingeordnet, s. Syst. No. 740.

4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Brom-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{11}O_2Br = BrHC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch direkte Einw. (unter Vermeidung von Erwärmung) von 2,28 g Brom auf eine Lösung von 6 g Dimethyldihydroresorcin in 70 ccm Chloroform (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 248; vgl. CROSSLEY, *Soc.* **75**, 775). Durch allmählichen Zusatz einer 1—2 Mol. Alkalihypobromit enthaltenden alkal. Bromlösung zu einer alkal. Lösung von Dimethyldihydroresorcin bei etwa 0° (V., KOH., *A.* **322**, 249; vgl. KOMPPA, *B.* **32**, 1424). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung wasserfrei oder wasserhaltig bei etwa 175° (V., KOH.), 173—174° (C., LE SUEUR, *Soc.* **83**, 121). Leicht löslich in absol. Alkohol und Aceton, weniger in Äther, Benzol, Chloroform (V., KOH.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettbraun, beim Verdünnen mit Wasser violett gefärbt; verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure (V., KOH.). — Liefert mit Natriumamalgam Dimethyldihydroresorcin (C.). Die Einw. von Hypobromit führt zu $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure (KOM.; V., KOH.) und CBr_4 (V., KOH.). Wird beim Kochen mit 20%iger Kalilauge oder Natriumäthylatlösung kaum verändert (V., KOH.). Beim Erwärmen mit PBr_3 und Chloroform entstehen neben anderen Produkten 3-Brom- und 3.4-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) sowie eine Flüssigkeit, die bei Einw. von Brom in ein Tribromxylenol (F: 176—177,5°) (Bd. VI, S. 499) übergeht (C., LE S.). Beim Erhitzen mit PBr_5 und Chloroform entstehen 3.4.6-Tri- und 3.4.6.6-Tetrabrom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (C., LE S.).

„Dibromdimethyldihydroresorcin" $C_8H_{10}O_2Br_2$ ist als Unterbromigsäureester des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) $BrC<\begin{matrix}C(OBr)\cdot CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ eingeordnet, s. Syst. No. 740.

4-Jod-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Jod-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{11}O_2I = IHC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Jod in Äther auf Dimethyldihydroresorcin-natrium in Alkohol (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**, 254). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Bei 135° beginnt Jodausscheidung; F: 160—162° (Zers.). Löslich in viel heißem Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, weniger in Äther. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure. — Wird von kochender Natronlauge etwas leichter angegriffen als die analogen Brom- und Chlor-Derivate.

4-Nitro-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Nitro-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{11}O_4N = O_2N \cdot HC<\substack{CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt eine äther. Suspension von Dimethyldihydroresorcin oder eine äther. Lösung von 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-oxim-(4) (Syst. No. 694) mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure [1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser]) (HAAS, *Soc.* **91**, 1439, 1441). — Farblose Platten (aus Äther + Petroläther). F: 100—102° (Gasentwicklung). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeSO_4$ rotbraun, mit $FeCl_3$ gelblichrot. — $NH_4C_8H_{10}O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 187,5—188,5°. Sehr wenig löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. — $KC_8H_{10}O_4N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 80° im Krystallwasser, getrocknet bei ca. 230°.

4. ***1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5)*** $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot HC<\substack{CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. Tritt in zwei diastereoisomeren Formen auf.

a) Höher schmelzende Form. *B.* Neben der tiefer schmelzenden Form bei der Verseifung des 1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylesters (Syst. No. 1353a) mit verd. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **25**, 2122; ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3206). — Nädelchen (aus Wasser). F: 115—117° (Z., N.), 119—120° (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* **39**, 1634). Sublimiert leicht, mit Wasserdampf nur schwer flüchtig (WED., WEI.). Gibt beim Stehen mit $FeCl_3$ eine rosenrote Färbung (WED., WEI.). — Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von $NaHCO_3$ führt zu Dimethylchinit (Bd. VI, S. 742) (Z., N.).

b) Tiefer schmelzende Form. *B.* s. oben. — Nadeln. F: 93° (B.). Verhält sich bei der Reduktion wie die höher schmelzende Form (B.; Z., N.).

5. ***4-Methyl-1-methylal-cyclohexanon-(2)*** bezw. ***4-Methyl-1-methenol-cyclohexanon-(2), Oxymethylen-methylcyclohexanon***[1] $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CHO$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_7O{:}CH \cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Amylformiat und Natrium (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 119). — Erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Kp_{12}: 85°; färbt sich an der Luft unter Verharzung braun (W., ST.). — Gibt mit Anilin die entsprechende Anilinomethylenverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 119862; *Frdl.* **6**, 1258).

6. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclopentanon-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = \substack{H_2C \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CH_2}>CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Octanon-(6)-säure-(1)-äthylester (Bd. III, S. 705) und trocknem Natriumäthylat in Gegenwart von absol. Äther (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1403). — Kp_{13}: 90°.

7. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4)*** $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C<\substack{CO \\ CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Polymerisation von Dimethylketen (Bd. I, S. 731) (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 969; ST., OTT, *B.* **41**, 2216). Aus Isobutyrylchlorid bei der Einw. von Triäthylamin in trocknem CS_2 in Wasserstoff-Atmosphäre, neben anderen Produkten (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* **39**, 1638; WED., MILLER, *B.* **42**, 1272). Durch Einw. von Silberpulver oder verkupferten Zinkspänen auf äther. α-Brom-isobutyrylbromid (WED., WEI., *B.* **39**, 1644). — Sublimiert in nadelförmigen Prismen, die nach Menthol und Campher riechen. Sehr flüchtig; F: 115—116°; leicht löslich in CS_2, Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin (WED., WEI.). Brechungsvermögen der Benzollösung: WED., WEI. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (WED., WEI.). — Entfärbt in alkal. Lösung Permanganat nicht, entfärbt nicht Brom in Eisessig (WED., WEI.). Liefert mit NH_3 bei 120—130° ein krystallisiertes, bei 108° schmelzendes Produkt (WED., WEI.). Gibt mit Anilin und etwas Äther bei 200—220° Isobuttersäureanilid, bei 150° eine bei 85—87° schmelzende Verbindung (ST., BEREZA, *B.* **42**, 4911 Anm. 2). Gibt mit o-Phenylendiamin eine Verbindung $C_{14}H_{18}ON_2$ (s. bei o-Phenylendiamin, Syst. No. 1766).

Dioxim $C_8H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C<\substack{C(:N \cdot OH) \\ C(:N \cdot OH)}>C(CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 281°; leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Benzol und Chloroform; unlöslich in Äther und Wasser (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* **39**, 1641).

---

[1]) Der Beweis für die Stellung der Oxymethylen-Gruppe ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KÖTZ, SCHAEFFER (*J. pr.* [2] **88**, 623) erbracht worden.

Disemicarbazon $C_{10}H_{18}O_2N_6 = (CH_3)_4C_4(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 296—297°; löslich in Eisessig; schwer löslich in Chloroform, Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther, Benzol (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* **39**, 1642).

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Nonanon-(7)-säure-(1)-äthylester (Bd. III, S. 712) und trocknem Natriumäthylat in Gegenwart von absol. Äther (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1403). — Farblose Flüssigkeit von acetophenonähnlichem Geruch. Kp_{21}: 122—123°. — Die Ketonsäure wird äußerst leicht zurückgebildet.

2. ***1-Methoäthyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Methoäthyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\substack{CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $HC<\substack{C(OH)\cdot CH_2 \\ CO\text{——}CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$, ***Isopropyldihydroresorcin.*** *B.* Aus 2-Methoäthyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1309) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (CROSSLEY, *Soc.* **81**, 678). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol) mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 67,5°, wasserfrei bei 82°. Schwer löslich in Wasser oder Ligroin, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung ist stark sauer gegen Lackmus und gibt mit $FeCl_3$ tief purpurrote Färbung. — Oxydation mit Salpetersäure oder NaOBr führt zu β-Isopropyl-glutarsäure (Bd. II, S. 703). Beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser entsteht β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 717). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weiße unlösliche Fällung.

Dioxim $C_9H_{16}O_2N_2 = H_2C<\substack{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 145°; zersetzt sich bei 165° unter Gasentwicklung; unlöslich in Benzol, Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol (C., *Soc.* **81**, 679).

4-Brom-1-methoäthyl-cyclohexandion-(3.5), Brom-isopropyl-dihydroresorcin $C_9H_{13}O_2Br = BrHC<\substack{CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Isopropyldihydroresorcin und Brom in Chloroform (C., *Soc.* **81**, 679). — Platten (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äthylacetat beim Erwärmen. Schmilzt, in üblicher Weise erhitzt, bei 169° (Zers.).

3. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(2)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt neben p-Menthandiol-(8.9)-on-(2) und anderem bei der Oxydation von Dihydrocarvon (S. 83) mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *B.* **28**, 2706). Bei der Oxydation des p-Menthandiol-(8.9)-ons-(2) (Syst. No. 767) mit Chromsäuremischung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**. 2147; vgl. auch W.). — Glänzende Nadeln. Kp_{22}: 152—160° (T., S.). — Semicarbazon. F: 203—204° (W.).

Dioxime $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot HC<\substack{CH_2\cdot C(:N\cdot OH) \\ CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 195° (W.), 197° bis 198°; schwer löslich (T., S.).

b) Niedrigschmelzende Form. Krystalle (als Äther + Alkohol). F: 175—176°; leichter löslich als die hochschmelzende Form (T., S.).

4. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot HC<\substack{CO\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. LESER, *Bl.* [3] **25**, 196; *A. ch.* [8] **26**, 239. — *B.* Man versetzt ein Gemisch von 30 g rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 60 g Essigester mit 6 g Natrium, zersetzt mit Eiswasser, fällt das Diketon mit Kupferacetat und zersetzt das Kupfersalz mit verd. Schwefelsäure (L., *Bl.* [3] **23**, 372; vgl. auch *A. ch.* [8] **26**, 235). — Öl. Kp_{740}: 230—231° (geringe Zers.). Kp_{14}: 122°; D^{12}: 1,030. D^{13}: 1,0327; n_D: 1,50118. In kalten Alkalien löslich; wird von Eisenchlorid rot gefärbt. — Bei Einw. von wäßr. oder alkoh. Kali entstehen 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 3-Methyl-octanon-(7)-säure-(1). — Gibt eine Natriumverbindung, die mit CH_3I 1.4-Dimethyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2) liefert.

Dioxim $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot HC<\substack{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (Zers.) (L., *Bl.* [3] **23**, 72; *A. ch.* [8] **26**, 236).

5. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5), Trimethyldihydroresorcin*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.2-Trimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1309) durch Verseifen mit alkoh. Kali (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 143). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). F: 99,5—100°; schwer löslich in Wasser und Petroläther (C.). — Bleibt bei 16-stdg. Kochen mit überschüssigem Barythydrat unverändert (C.). Beim Erwärmen mit PCl_5 in Chloroform entstehen 3.5-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexadien-(2.4) und 4.6-Dichlor-1.2.3-trimethyl-benzol (C., HILLS, *Soc.* **89**, 875; vgl. C., *Soc.* **79**, 144). — $AgC_9H_{13}O_2$. Weiße Flocken (C.).

Dioxim, 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandioxim-(3.5) $C_9H_{16}O_2N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)}{C(:N\cdot OH)\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$. Farblose vierseitige Pyramiden (aus verd. Alkohol). F: 167°; unlöslich in Chloroform, Benzol, leicht löslich in Alkohol (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 143).

4-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclohexandion-(3.5), Brom-trimethyl-dihydroresorcin $C_9H_{13}O_2Br = BrHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Trimethyldihydroresorcin und Brom in $CHCl_3$ (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 145). — Durchsichtige Platten (aus Benzol). F: 151,5° (Zers.). — Addiert HBr unter Bildung von 4.5-Dibrom-1.1.2-tri-methyl-cyclohexanol-(5)-on-(3). Gibt bei der Oxydation mit NaOBr $\alpha.\beta.\beta$-Trimethyl-glutarsäure.

4.5-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3), Bromtrimethyldihydroresorcin-hydrobromid $C_9H_{14}O_2Br_2 = BrHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH(CH_3)}{CBr(OH)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Trimethyldihydroresorcin in Chloroform bei Eiskühlung oder durch Sättigen einer Lösung von Bromtrimethyldihydroresorcin in Chloroform mit HBr unter Eiskühlung (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 145). — Krystallinisches Pulver. F: 87—88°. Sehr unbeständig.

6. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5)*** bezw. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-diol-(4.5)*** $C_9H_{14}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{C(OH):CH}>C(CH_3)_2$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Trimethyldihydrobrenzcatechin.*** *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot C(OH)}{O\text{——}CO}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2490) mit der 10-fachen Menge 10%iger Salzsäure auf 120° (WOLFF, GABLER, HEYL, *A.* **322**, 362). — Nadeln (aus heißem verd. Alkohol). F: 91—92°. Sublimierbar. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung. Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung. — Liefert mit Hydroxylamin ein bei 166° (Gasentwicklung) schmelzendes Dioxim (?) $C_9H_{16}O_2N_2$.

7. ***1-Äthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(2)*** $C_9H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_3}{CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Äthylon-cyclopentanons-(2) (S. 558) und C_2H_5I (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* **148**, 1403; *Bl.* [4] **7**, 717). — Kp_{15}: 97—99°. — Gibt mit Kalilauge 3-Äthyl-heptanon-(2)-säure-(7) (Bd. III, S. 713), mit Natriumäthylat deren Äthylester.

8. ***1.3-Diäthylon-cyclopentan, Santendiketon*** $C_9H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)}{H_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)}>CH_2$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 389. — *B.* Man löst Santen (Bd. V, S. 122—123) in Benzol und leitet in Gegenwart von Wasser einen starken Strom Ozon hindurch; nach 4 Stdn. zersetzt man das ozonisierte Produkt mit Wasserdampf (S., *B.* **40**, 4595). Bei der Oxydation von Santen mit $KMnO_4$ in Aceton (S., B., *B.* **41**, 128, 386, 867). — Flüssig. Kp_9: 124—127°; D^{20}: 1,024; n_D^{20}: 1,46658 (S., *B.* **40**, 4596). — Liefert durch Oxydation mit Brom in wäßr. Natronlauge trans-3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) (S., *B.* **40**, 4596; Privatmitteilung). Beim Behandeln mit überschüssiger alkal. Bromlösung entsteht trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (S., B., *B.* **41**, 386). Durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanol-(4) (Bd. VI, S. 51) (S., B., *B.* **40**, 4845). Beim Erwärmen mit verd. alkoh. Natriumäthylat (S., B., *B.* **40**, 4845) oder besser mit konz. alkoh. NH_3 im Einschlußrohr auf 170° (S., B., *B.* **41**, 869) bildet sich 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4) (S. 70).

Dioxim $C_9H_{16}O_2N_2 = C_5H_8[C(CH_3):N\cdot OH]_2$. Krystalle (aus Methylalkohol). Kp: 129° (SEMMLER, *B.* **40**, 4596). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine Base $C_9H_{17}N$ (S. 566) (S., BARTELT, *B.* **41**, 868).

Base $C_9H_{17}N$. *B.* Bei der Reduktion von Santendiketondioxim mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 868). — Kp_{10}: 78—80°. D^{20}: 0,953. n_D^{20}: 1,49856. — **Pikrat** $C_9H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 192°.

Disemicarbazon des Santendiketons $C_{11}H_{20}O_2N_6 = C_5H_8[C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]_2$. F: 216° (SEMMLER, *B.* **40**, 4596).

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandion-(2.3), p-Menthandion-(2.3)*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\text{—}CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

a) ***p-Menthen-(1)-ol-(2)-on-(3) (?), Buccocampher, Diosphenol*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C<\substack{CH_2\text{—}CH_2\\C(OH)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). Zur Konstitution vgl. SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1161 f., *Ch. Z.* **30**, 1208; KONDAKOW, *Ch. Z.* **30**, 1090, 1100; **31**, 90. — *V.* Findet sich teils frei, teils gebunden (KO., *J. pr.* [2] **72**, 186) im Buccoblätteröl (Syst. No. 4728) (FLÜCKIGER, HANBURY, Pharmacographia [London 1874], S. 100; FLÜCKIGER, *Pharm. Journ. and Transactions* [3] **11**, 219; *Ar.* **218**, 224; SPICA, *G.* **15**, 200; *J.* **1885**, 1822; BIAŁOBRZESKI, *C.* **1896** II, 551; *J.* **1896**, 1590; KONDAKOW, *J. pr.* [2] **54**, 434; *Ж.* **28**, 873; KO., BACHTSCHIEW, *J. pr.* [2] **63**, 50; *Acta et commentationes Imp. Univers. Jurjev.* **1901**, No. 8, S. 2. — *B.* Durch Oxydation des 2-Oxymethylen-menthons (S. 568) in Gegenwart von Wasser mit Ozon (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1169). — *Darst.* aus Buccoblättern: BIAŁOBRZESKI; KO., *J. pr.* [2] **54**, 434; *Ж.* **28**, 873; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **2**, 664. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol-Äther). Monoklin prismatisch (CATHREIN, *Pharm. Journ. and Transactions* [3] **11**, 219; *Z. Kr.* **6**, 194; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 659). F: 82° (SP.; BIA.; KO., *J. pr.* [2] **54**, 436; *Ж.* **28**, 875), 83° (FL.), 83—84° (S., MC K.). Sublimierbar (FL., HA.). Siedet unter Zersetzung bei 233° (FL.), Kp_{755}: 232° (Zers.); Kp_{14}: 112° (BIA.; KO., *J. pr.* [2] **54**, 436; *Ж.* **28**, 875); Kp_{10}: 109—110° (S., MC K.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform (KO., *Ж.* **28**, 875); leicht löslich in CS_2 (FL., HA.). In konz. Schwefelsäure löslich (FL.); daraus unverändert durch Wasser fällbar (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 407). Optisch inaktiv (SHI.; KO., BA.; S., MC K.). Wird von Alkalien gelöst und aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt (FL.). Beim Behandeln der Benzollösung des Buccocamphers mit Natrium entsteht ein gallertiges Natriumsalz, das sich beim Trocknen zersetzt (SHI.). Die alkoh. Lösung des Buccocamphers wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt (KO., *J. pr.* [2] **54**, 436; *Ж.* **28**, 875; S., MC K.). — Buccocampher reduziert FEHLINGsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung (SHI.). Bei der Oxydation mit Ozon entsteht α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure (S., MC K., *B.* **39**, 1164). Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton wird 2-Methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) gebildet (S., MC K.; vgl. KO., BA., *J. pr.* [2] **63**, 75). Wird von Silberoxyd oder ammoniakalischer Silberlösung zu einer flüssigen Säure $C_{10}H_{16}O_3$ („Diosphenolsäure") oxydiert (BIA., *C.* **1896** II, 551; *J.* **1896**, 1591; KO., *Ch. Z.* **30**, 1091). Über Oxydation durch Chromsäure vgl. KO., BA. Buccocampher gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol ein p-Menthanol-(3) (Bd. VI, S. 43) (KO., BA.; S., MC K.), festes p-Menthandiol-(2.3) (Bd. VI, S. 744) (KO., BA.; S., MC K.) und ein flüssiges p-Menthandiol-(2.3) (?) (Bd. VI, S. 744) (KO., BA.). Wird Buccocampher mit bei —20° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 15 Stdn. auf 210° erhitzt, so entsteht anscheinend p-Menthan (KO., BA.). Die Einw. von Brom in CS_2 führt zu einem Dibrom-buccocampher (s. u.) (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 416; S., MC K.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—180° entstehen Thymol und etwas Carvacrol (S., MC K.). Beim Erwärmen mit P_2O_5 entstehen Propylen und m-Kresol (KO., BA.). Durch alkoh. Kali erfolgt bei 150—160° Umwandlung in 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2) (S., MC K.; vgl. SHI.). Buccocampher liefert ein zerfließliches Phenylhydrazinderivat (KO., *J. pr.* [2] **54**, 436; *Ж.* **28**, 875; S., MC K.).

O-Alkyl-derivate und O-Acyl-derivate des Buccocamphers s. Syst. No. 740.

Monoxim des Buccocamphers $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6O(:N\cdot OH)$. Sechsseitige Tafeln. F: 125° (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1167; vgl. KONDAKOW, *Ch. Z.* **30**, 1091 Anm. 9). Löslich in Alkohol und Äther (KO., *J. pr.* [2] **54**, 437; *Ж.* **28**, 876).

Dibrom-buccocampher $C_{10}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Buccocampher in CS_2 (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 416; vgl. SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1163). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 43°; löslich in Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser (SH.).

b) ***p-Menthandion-(2.3) (?)*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CO\text{—}CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Kochen der drei isomeren 2-Benzoyl-p-menthanol-(2)-one-(3) (Syst. No. 777) mit 10%igem alkoh. Kali (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 85, 108, 109). — Weiße Nadeln (aus Petroläther).

F: 80—81°. Kp_{18}: 125—127°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, Petroläther. — Liefert bei längerem Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge etwas α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. — Riecht durchdringend, etwas an Pulegon erinnernd.

Disemicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_6 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus viel siedendem Alkohol). F: 268—270° (Zers.); fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 87).

c) Derivat eines ***p-Menthandions-(2.3)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO — CO\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Monoxim, p-Menthanon-(3)-oxim-(2), 2-Isonitroso-p-menthanon-(3), Isonitrosomenthon $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1284) (ODDO, *G.* **27** II, 108). — Öl. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub zu 2-Amino-p-menthanon-(3) reduziert.

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandion-(2.6), p-Menthandion-(2.6)***
$C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Dioxim, p-Menthandioxim-(2.6) $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_6(:N\cdot OH)_2$. *B.* Man leitet mehrere Tage einen Luftstrom durch die äther. Lösung des aus d-Carvotanaceton erhältlichen Oxaminooxims (Syst. No. 1938) (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1932). — Farblose Prismen. F: 194—196° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

8-Brom-p-menthandion-(2.6) $C_{10}H_{15}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_6O_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6) (S. 580) in Eisessig und HBr (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 271). — Blätter (aus Alkohol). F: 135°. Löst sich in 39,6 Tln. absol. Alkohol von 18°. — Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht p-Menthen-(4(8))-dion-(2.6) (S. 580).

3. ***1-Äthyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus dem 1-Äthylon-cyclohexanon-(2), Äthyljodid und alkoh. Kaliumäthylat (LESER, *C. r.* **141**, 1033; *A. ch.* [8] **26**, 234). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 238—240°. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht 1-Äthyl-cyclohexanon-(2).

4. ***1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$H_2C<\begin{matrix}CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\CH_2 ——— CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 75—80%iger Schwefelsäure auf Acetylmethylheptenon (Bd. I, S. 804) (LESER, *C. r.* **128**, 734; *Bl.* [3] **21**, 547; **27**, 66). — Kp_{12}: 110—111°; D^{15}: 1,009; n_D: 1,4800 (L., *Bl.* [3] **27**, 68). Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt (L., *Bl.* [3] **21**, 547). — Wäßr. Kalilauge spaltet in Essigsäure und 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3), alkoh. Kali führt in 4.4-Dimethyl-octanon-(2)-säure-(8) (Bd. III, S. 720) über (L., *Bl.* [3] **21**, 548). Reagiert mit $CH_3\cdot MgI$ in Äther unter Bildung von 1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexanol-(3) (L., *C. r.* **149**, 1081; *A. ch.* [8] **26**, 250).

Monosemicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C_8H_{10}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 168° (L., *Bl.* [3] **21**, 548; *A. ch.* [8] **26**, 247).

5. ***1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$CH_3\cdot CO\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (S. 23) und Essigester in Gegenwart von Natrium (LESER, *Bl.* [3] **27**, 68; *C. r.* **149**, 1080; *A. ch.* [8] **26**, 255). — Krystalle. F: 28—29°. Kp_{13}: 111—112°; Kp_{18}: 122—123°. D^{15}: 1,01 (überschmolzen). n_D: 1,49872. — Bildet ein bei 171—178° schmelzendes Semicarbazon.

6. ***1.4-Dimethyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3) (S. 564), Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat oder Kaliummethylat (LESER, *Bl.* [3] **25**, 198; *A. ch.* [8] **26**, 239). — Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 114—116°. D^{13}: 1,007. n_D: 1,46692. — Beim Erhitzen mit verd. Alkalien entstehen Essigsäure, 1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2) und 3.6-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1).

Monoxim $C_{10}H_{17}O_2N = C_{10}H_{16}O(:N\cdot OH)$. F: 122—123° (LESER, *Bl.* [3] **25**, 198; *A. ch.* [8] **26**, 240).

7. ***1.1.5-Trimethyl-2-methylal-cyclohexanon-(3)*** bezw. ***1.1.5-Trimethyl-2-methenol-cyclohexanon-(3), Oxymethylen-dihydroisophoron*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CHO)}{CH(CH_3)-CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(:CH\cdot OH)}{CH(CH_3)-CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Dihydroisophoron (S. 30) durch Ameisensäureamylester und Natriumäthylat (Höchster Farbw., D. R. P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — Farbloses Öl. Kp_{27}: 124° (H. F., D. R. P. 119862). — Die alkoh. Lösung gibt mit Natrium Dihydroisophorylglycol (Bd. VI, S. 749) (H. F., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). Die Lösung in Methylalkohol gibt mit Anilin, gelöst in 30%iger Essigsäure, Anilinomethylen-dihydroisophoron (H. F., D. R. P. 119862).

8. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propylon-(3¹)]-cyclopentanon-(4)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot HC\cdot CH_2}{OC\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 4 g Natrium auf 32 g 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8)-äthylester (Bd. III, S. 719) in 22 g Xylol erst unter Kühlung, dann bei 120—130° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 28). — Öl. Kp_{25}: 115° bis 116° (B., OE.). D^{15}: 0,9847; n_D: 1,47932 (LESER, *Bl.* [3] **27**, 69). Nicht mischbar mit Wasser; löslich in Natronlauge; die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ gerötet (B., OE.). — Beim Kochen mit Kalilauge wird 2.6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) zurückgebildet (B., OE.). — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 120°). Seideglänzende hellgrüne Nadeln (aus Ligroin). Sublimiert teilweise unzersetzt. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol (B., OE.).

Dioxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_5H_6(CH_3):N\cdot OH$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 144° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 29).

9. ***3-Methoäthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(5)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 1,6 g Natrium auf 13 g 3-Methoäthyl-heptanon-(6)-säure-(1)-äthylester (Bd. III, S. 721) in 8 g Xylol (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 32). — Öl. Kp_{25}: 130—132°. Löslich in verd. Natronlauge und den organischen Solvenzien. Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ rot gefärbt. — Wird beim Kochen mit verd. Kalilauge in die Methoäthylheptanonsäure zurückverwandelt. Das Dioxim schmilzt bei 165°. — $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$. Hellgrüne Nädelchen.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-methylal-cyclohexanon-(3), 2-Formyl-menthon*** bezw. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-methenol-cyclohexanon-(3), 2-Oxymethylen-menthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CHO)\cdot CO}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot OH)\cdot CO}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt 39 g Isoamylformiat in ein abgekühltes Gemisch aus 150 g absol. Äther, 7,6 g Natriumdraht und 51 g Menthon (S. 38); man zersetzt das Natriumsalz mit Essigsäure (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 394). Entsteht in geringer Menge durch Kochen von 2-Brom-p-menthanon-(3) (S. 44) mit „aktiviertem" Natriummethylat in Xylol, Behandeln der Lösung mit Wasser und Ansäuern (BRÜHL, *B.* **37**, 2078). — Flüssig. Kp: 250—252° (korr.); $Kp_{12,5}$: 121° (B., C., SI.); Kp_{11}: 120° (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1170). D^{15}: 1,002 (B., C., SI.); D^{20}: 0,994; n_D: 1,49668 (SE., MC K.). Leicht löslich in wäßr. Alkalien (B., C., SI.). — Wird von Ozon bei Gegenwart von Wasser zu Buccocampher (S. 566) oxydiert (SE., MC K.). Wird in alkoh. Lösung von Natrium zu „Menthylglycol" (Bd. VI, S. 750—751) reduziert (Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796). Die Lösung in konz. wäßr. Ammoniak erstarrt zu einem Krystallbrei von 2-Amino-methylen-menthon (S. 569) (H. F., D. R. P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). Oxymethylenmenthon wird beim Kochen mit Natronlauge in Menthon und Ameisensäure gespalten (B., C., SI.). Wird in Gegenwart von 1 Mol. NaOH von Brom in 2-Brom-2-methylal-p-menthanon-(3) verwandelt, bei Gegenwart überschüssigen Alkalis entsteht dagegen 2-Brom-p-menthanon-(3) (BR., *B.* **37**, 2162, 2176). Färbt sich mit $FeCl_3$ violett, nach Zusatz von Natriumacetat rubinrot (BR., *B.* **37**, 2078).

2[1]-Imid des 2-Formyl-menthons bezw. 2-Aminomethylen-menthon $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH:NH}{CO}$ bezw. $C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH\cdot NH_2}{CO}$. *B.* Die Lösung vom Oxymethylenmenthon (S. 568) in konz. wäßr. Ammoniak erstarrt zu einem Krystallbrei von Aminomethylenmenthon (H. F., D. R. P. 119862; *C.* **1901** I, 1024). — F: 115°. — Bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol entsteht 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-hexahydrobenzylamin (Syst. No. 1823).

3-Semicarbazon des 2-Formyl-menthons bezw. 2-Oxymethylen-menthon-semicarbazon $C_{12}H_{21}O_2N_3 = C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CHO}{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$ bezw. $C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH\cdot OH}{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 167—169° (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 121). — Zersetzt sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 130—140°. Liefert in Eisessiglösung auf Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=}CH}{C:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2}$ (W., ST.).

2-Brom-1-methyl-4-methoäthyl-2-methylal-cyclohexanon-(3), 2-Brom-2-methylal-p-menthanon-(3) $C_{11}H_{17}O_2Br = C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr\cdot CHO}{CO}$. *B.* Aus einer mit NaOH neutralisierten methylalkoholischen Lösung des Oxymethylenmenthons und Brom (BRÜHL, *B.* **37**, 2176). — Leicht zersetzliches, nicht destillierbares Öl. — Verd. Alkali spaltet die Formylgruppe, konz. Alkali das Halogen ab.

2. ***5-Methyl-2-methoäthyl-1-methylal-cyclohexanon-(6), Formyltetrahydrocarvon, Formylcarvomenthon*** bezw. ***5-Methyl-2-methoäthyl-1-methenol-cyclohexanon-(6), Oxymethylen-tetrahydrocarvon, Oxymethylen-carvomenthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CHO)}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(:CH\cdot OH)}{CH_2 — CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 131—135° (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 123).

3. ***1.3-Dimethyl-1-[1[2]-metho-propylon-(1[1])]-cyclopentanon-(5)*** $C_{11}H_{18}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CO}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf das Natriumsalz des 1-Methyl-3-[3[2]-metho-propylon-(3[1])]-cyclopentanons-(4) (S. 568) (LESER, *Bl.* [3] **27**, 69). — Pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_8: 108—109°. D^{15}: 0,9847. n_D: 1,45647.

Monoxim $C_{11}H_{19}O_2N = C_{11}H_{18}O:N\cdot OH$. F: 94°; Kp_{10}: 162—163° (L., *Bl.* [3] **27**, 69).

4. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methylal-cyclopentanon-(5), Formylthujamenthon*** bezw. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methenol-cyclopentanon-(5), Oxymethylen-thujamenthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{OHC\cdot HC — CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{HO\cdot HC:C — CO}>CH\cdot CH_3$. Kp_{11}: 109—115° (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 127).

5-Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_2N_3 = C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CHO}{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$ bezw. $C_8H_{16}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH\cdot OH}{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$. Schmilzt sehr unscharf zwischen 125° und 145° (WA., ST.).

9. 4-Methyl-1-methoäthyl-1-äthylon-cyclohexanon-(2), 4-Acetyl-menthon

$C_{12}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CO}{CH_2—CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)_2}{CO\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3) (S. 564) mit Isopropyljodid und alkoh. Kaliumäthylat (LESER, *C. r.* **134**, 1115; *A. ch.* [8] **26**, 241). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{13}: 133—135°; D^{15}: 0,967; n_D: 1,45737 (L., *C. r.* **134**, 1116).

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_2$.

1. ***Cyclopenten-(1)-dion-(3.4)*** $C_5H_4O_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH$.

Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) $C_5O_2Br_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot CBr \\ OC\cdot CBr_2 \end{matrix}\rangle CBr$. *B.* Aus Tetrabrom-o-chinon (S. 604) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Brom (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 185). — Prismen (aus Benzol und Ligroin). F: 142°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wäßr. Natronlauge wirkt in der Kälte nicht ein, zersetzt aber beim Erwärmen, anscheinend unter Bildung von Hypobromit. Mit 3.5-Dibrom-o-phenylendiamin entsteht eine Verbindung $C_{17}H_4N_4Br_6$ (?) (farblose Nadeln).

2. ***Cyclopenten-(1)-dion-(3.5)*** $C_5H_4O_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\rangle CH$.

1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5H_2O_2Cl_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot CCl \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\rangle CCl$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\cdot CCl \\ HC\quad CO \end{matrix}\rangle CCl$. *B.* Beim Kochen von Pentachlor-cyclopentandion-(1.3)-imid-(1) (S. 553) oder Heptachlor-3-amino-cyclopentanon-(1) (S. 553) mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (ZINCKE, ROHDE, *A.* **299**, 377). — Gelbliche Blättchen oder Tafeln (aus Benzol). F: 162° (einmal wurden aus Benzol Krystalle vom Schmelzpunkt 116° erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wieder bei 162° schmolzen). Sublimiert leicht in glänzenden Blättern; leicht mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Äther, Wasser, Eisessig, leichter in Alkohol. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Wird von Säuren und Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Die tiefrote Lösung in Alkalien färbt sich bald schmutzigbraun. Chlor führt in Hexachlor-cyclopentandion-(1.3) (S. 553) über. — Die Dämpfe reizen stark die Schleimhäute.

1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5H_2O_2Cl_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH \\ ClHC\cdot CO \end{matrix}\rangle CCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 20 g rohe Dichlorlävulinsäure (erhalten durch Einleiten von Chlor in eine auf 40° erwärmte Lösung von 1 Tl. Lävulinsäure in 1 Tl. konzentrierter Salzsäure, Ausschütteln des mit Wasser verdünnten Produktes mit Äther und Verdunsten der ätherischen Lösung) mit 80 g konz. Schwefelsäure 20 Minuten lang auf 100°, vermischt mit Eiswasser und destilliert mit Wasserdämpfen (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 192). Durch Erhitzen von 2.2.4.6.6-Pentachlorhexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit 10—15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 90—95° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 517). — Weiße Nadeln (aus Ligroin). F: 88° (W., R.), 89° (Z., F.). Sublimierbar; siedet unzersetzt; leicht löslich in den üblichen Solvenzien (Z., F.). — Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht 3.5.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Bd. III, S. 733) (Z., F.). Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin bildet sich eine Verbindung $C_{11}H_7ON_2Cl$ (Syst. No. 3570) (Z., F.).

3-Imid des 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) $C_5H_3ONCl_2$ = $\begin{matrix} HN:C\cdot CH \\ ClHC\cdot CO \end{matrix}\rangle CCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine Lösung der 2.2.4.6.6-Pentachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) in einer 10%igen Natriumacetatlösung bei 0° mit verd. Ammoniak bis zur schwach alkal. Reaktion (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1671). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Behandeln der Lösung in $CHCl_3$ mit Chlor entsteht das Imidchlorid $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl:NH$ (Bd. III, S. 732).

1.2.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5HO_2Cl_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CCl \\ ClHC\cdot CO \end{matrix}\rangle CCl$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\cdot CCl \\ ClC—CO \end{matrix}\rangle CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.3.4.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit 10—15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—135° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 519). — Nadeln (aus Benzin). F: 49—50°. — Gibt mit o-Phenylendiamin eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung, die bei 190—195° unter Zersetzung schmilzt.

1.4.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5HO_2Cl_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH \\ Cl_2C\cdot CO \end{matrix}\rangle CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit 10—15 Tln.

konz. Schwefelsäure auf 140—145° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 519). — Nadeln (aus Benzin). F: 69°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den üblichen Mitteln.

3-Imid des 1.4.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) $C_5H_2ONCl_3 = \begin{array}{l} HN:C\cdot CH \\ Cl_2C\cdot CO \end{array}\!\!>CCl$. *B.* Man versetzt die in Wasser verteilte 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) unter Kühlung mit verd. Ammoniak (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1673). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. In der Hitze ziemlich löslich in den gebräuchlichen Mitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 3.5.5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Bd. III, S. 732). Chlor erzeugt in Eisessiglösung das Imidchlorid $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CCl:NH$ (Bd. III, S. 733).

Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5O_2Cl_4 = \begin{array}{l} OC\cdot CCl \\ Cl_2C\cdot CO \end{array}\!\!>CCl$. *B.* Man übergießt 2.2.3.4.4.6.6.6-Oktachlor-hexanon-(5)-säure (Bd. III, S. 686) mit 20 Tln. Wasser und etwas Salzsäure und leitet einen Dampfstrom hindurch (ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **24**, 916; Z., v. LOHR, *B.* **25**, 2225). Man erhitzt Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520). — Tafeln (aus Benzin). F: 75—76° (Z., R.). Kp_{25-30}: 147—149° (Z., v. L.). Leicht flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Benzin (Z., R.). — PCl_5 erzeugt bei 160—170° eine Verbindung C_5OCl_8 (s. u.) (Z., R.). Trocknes Chlor erzeugt bei 200° Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-chlorid (Bd. III, S. 733) (Z., v. L.). 10%ige Natronlauge spaltet in Gegenwart von etwas Alkohol in Dichloressigsäure und α.β-Dichlor-acrylsäure (Z., R.). Mit NH_3 entsteht das Säureamid $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH_2$ (Bd. III, S. 732—733) (Z., R.). Mit Anilin entsteht in alkoh. Lösung die Verbindung $C_{11}H_6O_2NCl_3$ (Syst. No. 1598) und in essigsaurer Lösung das Anilid $C_{11}H_7O_2NCl_4$ (Syst. No. 1598) (Z., R.). Phenylhydrazin reagiert nicht (Z., R.).

Verbindung C_5OCl_8. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, RABINOWITSCH, *B.* **24**, 922; Z., v. LOHR, *B.* **25**, 2222, 2235; Z., FUCHS, *B.* **26**, 502, 510. — *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 160—170° (ZINCKE, R.). Bei 8—10-stdg. Erhitzen von Perchlor-β-acetyl-acrylsäure-chlorid (Bd. III, S. 733) mit PCl_5 auf 200° (Z., v. L.). Aus Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735—736) oder aus „Hexachlorresorcin" (S. 572) und Chlorkalk in Gegenwart von Essigsäure (Z., F., *B.* **26**, 502, 510). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{25}: 158—159° (Z., F.); Kp_{12-15}: 153° bis 154°; $D^{15.5}$: 1,823; $n_D^{15.5}$: 1,5558 (Z., v. L.). — Siedendes alkoh. Kali wirkt sehr langsam ein und erzeugt Dichlormaleinsäure (Z., v. L.). PCl_5 erzeugt bei 300° Perchloräthan und andere Produkte (Z., v. L.).

3-Imid des Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) $C_5HONCl_4 = \begin{array}{l} HN:C\cdot CCl \\ Cl_2C\cdot CO \end{array}\!\!>CCl$. *B.* Beim Erhitzen des Amids $CHCl_2\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot NH_2$ (Bd. III, S. 732) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 1676; vgl. Z., ROHDE, *A.* **299**, 382). Entsteht neben Perchlorglutaconsäureimid (Syst. No. 3202) und Chloroform aus Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735), verteilt in Wasser, und NH_3 (Z., F.). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 203°; leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig (Z., F.). — Chlor erzeugt das Imidchlorid $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CCl:NH$ (Bd. III, S. 733) (Z., F.). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht 2.3.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Bd. III, S. 732) (Z., F.).

1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5H_2O_2Br_2 = \begin{array}{l} OC\cdot CH \\ BrHC\cdot CO \end{array}\!\!>CBr$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure auf β.δ-Dibrom-lävulinsäure (Bd. III, S. 677) bei 100°, neben anderen Produkten (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 190). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 98,5—99°. Etwas leichter löslich und flüchtig als das 4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) — Rauchende Schwefelsäure erzeugt 1.2.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entstehen Brompikrin, Bromfumarsäure, Oxalsäure und Brommaleinsäure (?).

4.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5H_2O_2Br_2 = \begin{array}{l} OC\cdot CH \\ Br_2C\cdot CO \end{array}\!\!>CH$. *B.* Durch Einwirkung von stark rauchender Schwefelsäure auf β.δ-Dibrom-lävulinsäure bei 100°, neben anderen Produkten (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 189). — Nadeln, Tafeln oder Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimierbar. Riecht nach Bittermandelöl. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Ligroin und Wasser. — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Dibromdinitromethan, Fumarsäure und β-Tribromacetyl-acrylsäure (Bd. III, S. 734). Mit NaOBr und Essigsäure entsteht wenig α oder β-Brom-β-tribromacetyl-acrylsäure. — Die Lösung verursacht auf der Haut Blasenbildung.

1.2.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5HO_2Br_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CBr \\ BrHC\cdot CO \end{matrix}\!>\!CBr$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\cdot CBr \\ BrC-CO \end{matrix}\!>\!CBr$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) (S. 554) mit alkoh. Natriumacetat (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 197). Aus 1.4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (S. 571) und rauchender Schwefelsäure (W., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116,5°.

1.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5HO_2Br_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH \\ Br_2C\cdot CO \end{matrix}\!>\!CBr$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) (S. 554) mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriumacetat (Wolff, Rüdel, *A.* **294**, 194). — Atlasglänzende Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, weniger in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin, Wasser. — Siedende verd. Salpetersäure oxydiert zu α oder β-Brom-β-tribromacetyl-acrylsäure.

Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_5O_2Br_4$ = $\begin{matrix} OC\cdot CBr \\ Br_2C\cdot CO \end{matrix}\!>\!CBr$. *B.* Durch Erwärmen von Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (Syst. No. 694) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. PBr_5 auf dem Wasserbade (Henle, *A.* **352**, 51). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 142°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer Ligroin und Gasolin. — Entfärbt wäßr.-alkoh. $KMnO_4$ sofort. Die heiße methylalkoholische Lösung gibt an Ag_2O unter Rotfärbung Brom ab.

2. Dioxo-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. *Cyclohexen-(1)-dion-(3.5)* $C_6H_6O_2$ = $HC\!<\!\begin{matrix} CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH_2$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-benzol, Resorcin, Bd. VI, S. 796.

2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentachlorresorcin" $C_6HO_2Cl_5$ = $HC\!<\!\begin{matrix} CCl\cdot CO \\ CCl_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CCl_2$. *B.* Aus Resorcin mit $KClO_3$ und Salzsäure (Stenhouse, *Proc. Royal Soc. London* **20**, 78; *A.* **163**, 182). — *Darst.* Man leitet unter Kühlung trocknes Chlor in ein Gemenge aus 1 Tl. Resorcin und 5—6 Tln. reinem Chloroform, bis sich das zunächst ausfallende Trichlorresorcin wieder gelöst hat (Zincke, Rabinowitsch, *B.* **23**, 3777). — Platten oder flache Prismen (aus Chloroform oder CS_2). F: 92° (Z., R.), 92,5° (St.). Unzersetzt sublimierbar (Liebermann, Dittler, *A.* **169**, 265); Kp_{25}: 160° (Z., R.). Leicht löslich in CS_2, Ligroin, Benzol, noch leichter in Alkohol und Äther (St.). Addiert $2H_2O$ zu einem Hydrat (Z., R., *B.* **23**, 3778). — Scheidet aus KI-Lösung sofort Jod aus; wird von $SnCl_2$ oder Sulfiten zu 2.4.6-Trichlor-resorcin reduziert (Z., R., *B.* **23**, 3778). Beim Stehen mit Wasser, vorteilhaft in Gegenwart von Natriumacetat, entsteht 2.2.4.6.6-Pentachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735); mit NH_3 in Benzol das Amid dieser Säure (Z., R., *B.* **23**, 3779, 3780). Beim Einleiten von Wasserdampf in die essigsaure Lösung des Pentachlorresorcins bildet sich 1.5.5-Trichlor-penten-(1)-dion-(3.4) (Bd. I, S. 803) (Z., R., *B.* **23**, 3781). Pentachlorresorcin addiert in Chloroform oder Eisessig 2 At.-Gew. Chlor zu Heptachlor-dihydroresorcin (S. 555) (Z., R., *B.* **24**, 912). Wird von PCl_5 bei 200° in Perchlorbenzol übergeführt (Z., R., *B.* **23**, 3779). Wäßr. Chlorkalklösung erzeugt bei 0° 3.5.5.5-Tetrachlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Bd. III, S. 733), während mit Chlorkalk und Essigsäure 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) entsteht (Z., Fuchs, *B.* **26**, 504, 506). $AgNO_3$ fällt aus der alkoh. Lösung des Pentachlorresorcins AgCl (L., D.).

Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Hexachlorresorcin" $C_6O_2Cl_6$ = $ClC\!<\!\begin{matrix} CCl\cdot CO \\ CCl_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CCl_2$. *B.* Man sättigt eine Suspension von 3.5-Dioxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) in 5 Tln. Eisessig, ohne abzukühlen, mit Chlor, läßt 24 Stdn. verschlossen stehen, sättigt wieder mit Chlor, läßt 24 Stdn. stehen und wiederholt dieses Verfahren nötigenfalls, bis der Chlorgeruch bestehen bleibt; dann dunstet man das Chlor an der Luft ab, verjagt die Essigsäure durch Vakuumdestillation bei 100° und fraktioniert den Rückstand bei 11—15 mm Druck (Zincke, Fuchs, *B.* **25**, 2687). — Tafeln oder dicke Prismen (aus Eisessig oder Äther-Benzin). Riecht stechend, zu Tränen reizend. F: 115°. Läßt sich unter Atmosphärendruck fast ohne Zersetzung destillieren; Kp_{13-15}: 159—160°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Benzin. — Macht aus Kaliumjodid in essigsaurer Lösung Jod frei. Wird von $SnCl_2$ in Essigsäure zu Tetrachlorresorcin (Bd. VI, S. 820) reduziert. Beim Kochen mit Wasser entsteht neben anderen Produkten 1.1.2.3.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 732). Nimmt beim Behandeln mit Natriumacetat + Essigsäure Wasser auf unter Bildung von 2.2.3.4.6.6-Hexachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735); mit Ammoniak in Benzol bildet sich das Amid dieser Säure. Mit Chlorkalk und Essigsäure entsteht Heptachlor-hexen-

(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735—736). Hexachlorresorcin gibt mit PCl_5 Hexachlorbenzol und eine Verbindung, die von Wasser in Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester (Bd. VI, S. 196) verwandelt wird.

2.4.6-Trichlor-4.6-dibrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Trichlordibromresorcin" $C_6HO_2Cl_3Br_2 = HC{<}{CCl—CO \atop CClBr\cdot CO}{>}CClBr$. *B.* Man verteilt 2.4.6-Trichlor-resorcin in wäßr. Salzsäure, fügt überschüssiges Bromwasser hinzu und krystallisiert den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* **4**, 225; vgl. STENHOUSE, GROVES, *Chem. N.* **41**, 287; *B.* **13**, 1308). — Krystalle. F: 100° (B.). — Verliert bei 130—140° 2 Atome Brom (B.). Wird von $NaHSO_3$ oder von Zinn und Salzsäure in Trichlorresorcin zurückverwandelt (B.).

4.4-Dichlor-2.6.6-tribrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Dichlortribromresorcin" $C_6HO_2Cl_2Br_3 = HC{<}{CBr\cdot CO \atop CBr_2\cdot CO}{>}CCl_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 799. — *B.* Man leitet Chlor in 2.4.6-Tribrom-resorcin, das in wäßr. Salzsäure aufgeschlämmt ist, bis der anfangs voluminöse Niederschlag pulverig geworden ist, bläst dann Luft hindurch und krystallisiert den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* **4**, 227). — Kleine gelbe Krystalle, die unzersetzt schmelzen (B.). — Wird von $NaHSO_3$ in 2-Chlor-4.6-dibrom-resorcin umgewandelt (B.). Verliert bei 175° Brom und hinterläßt die Verbindung $OC{<}{CBr:CH \atop CCl_2\cdot CO}{>}C:C{<}{CH:CBr \atop CO\cdot CCl_2}{>}CO$ (Syst. No. 719) (Z., SCH.).

2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentabromresorcin" $C_6HO_2Br_5 = HC{<}{CBr\cdot CO \atop CBr_2\cdot CO}{>}CBr_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 799. — *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Resorcinlösung in mit Wasser übergossenes, überschüssiges Brom unter Kühlung (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **20**, 79; *A.* **163**, 184; LIEBERMANN, DITTLER, *A.* **169**, 256). — Prismen (aus CS_2). Tetragonal (RAMMELSBERG, *A.* **169**, 256). F: 113,5° (ST.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und heißem Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (ST.). — Zerfällt bei 160° glatt in Brom und „Tribromresochinon" $OC{<}{CBr:CH \atop CBr_2\cdot CO}{>}C:C{<}{CH:CBr \atop CO\cdot CBr_2}{>}CO$ (Syst. No. 719) (L., DI.; vgl. auch R. MEYER, DESAMARI, *B.* **41**, 2442; ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 797). Bromabspaltung wird auch durch Kaliumjodid und durch alkoh. Silbernitrat bewirkt (L., DI.). Pentabromresorcin wird von Jodwasserstoffsäure in 2.4.6-Tribrom-resorcin übergeführt (ST.), ebenso von $SnCl_2$ sowie beim Erwärmen mit absol. Alkohol oder mit H_2S in Benzol (BENEDIKT, *M.* **1**, 351). Dieselbe Reduktion erfolgt durch Aldehyd in der Kälte oder beim Kochen mit Ameisensäure (CLAASSEN, *B.* **11**, 1439). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Tribromresorcin und dann Resorcin gebildet (B., *B.* **11**, 2168). Beim Kochen mit Natriumamalgam oder Erwärmen mit verd. Kalilauge tritt Zers. und Bildung von Bromoform ein (B., *B.* **11**, 2168). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Tetrabrom-resorcin (CL.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird 2.4.6-Tribrom-resorcin-diacetat gebildet (CL.). Beim Erwärmen mit Phenol entstehen 2.4.6-Tribrom-phenol und 2.4.6-Tribrom-resorcin; entsprechend erhält man mit Anilin 2.4.6-Tribrom-anilin und 2.4.6-Tribrom-resorcin (B., *B.* **11**, 2169).

Hexabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Hexabromresorcin" $C_6O_2Br_6 = BrC{<}{CBr\cdot CO \atop CBr_2\cdot CO}{>}CBr_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Bromwasser auf Tetrabromresorcin (BENEDIKT, *M.* **1**, 365). — Monoklin prismatisch (DITSCHEINER, *M.* **1**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 97). F: 136°; $D^{15,5}$: 3,188; in Alkohol nicht unzersetzt löslich (B.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromresorcin reduziert (B.).

2. ***Cyclohexen-(1)-dion-(3.6)*** $C_6H_6O_2 = OC{<}{CH_2—CH_2 \atop CH=CH}{>}CO$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-benzol, Hydrochinon, Bd. VI, S. 836—842.

4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6), p-Chinon-dichlorid $C_6H_4O_2Cl_2 = OC{<}{CHCl\cdot CHCl \atop CH=CH}{>}CO$. *B.* Man leitet 40 Minuten lang trocknes Chlor durch ein im Kältegemisch befindliches Gemenge aus 10 g Chinon und 60 g trocknem Chloroform (CLARK, *Am.* **14**, 556). Beim Eintröpfeln von $1^1/_2$ Mol.-Gew. SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Äther (PERATONER, GENCO, *G.* **24** II, 384). — Dünne Tafeln (aus Eisessig). F: 146° (korr.); sublimiert unzersetzt; löslich in 40 Tln. Chloroform von 0°, schwer in Äther; unzersetzt löslich in warmer rauchender Salpetersäure (C.). — Wird durch Alkalien sofort zersetzt (C.). Beim Kochen mit wäßr. Alkohol entsteht Chlorhydrochinon (P., G.). Wird von Zink und Essigsäure in Hydrochinon übergeführt (C.). Wäßr. schweflige Säure lagert in 2.3-Dichlor-hydrochinon (Bd. VI, S. 849) um (P., G.).

4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-methyläther $C_7H_7O_2NCl_2$ = $OC<{}^{CHCl\cdot CHCl}_{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Chinon-monoximmethyläther (S. 624) in $CHCl_3$ (BRIDGE, *A.* **277**, 88). — Tafeln (aus Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unverändert in rauchender Salpetersäure löslich. — Beim Kochen mit Alkohol entstehen die beiden stereoisomeren 2-Chlor-chinon-oxim-(4)-methyläther (S. 631).

4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-benzyläther $C_{13}H_{11}O_2NCl_2$ = $OC<{}^{CHCl\cdot CHCl}_{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Chinon-monoxim-benzyläther (S. 625) in $CHCl_3$ (BRIDGE, *A.* **277**, 95). — Tafeln (aus Petroläther). F: 64°.

1.4.5-Trichlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6), Chlor-p-chinon-dichlorid $C_6H_3O_2Cl_3$ = $OC<{}^{CHCl\cdot CHCl}_{CCl=\!=\!=CH}>CO$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen einer Lösung von Chlorhydrochinon in absol. Äther mit 1 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 (PERATONER, GENCO, *G.* **24 II**, 386). — Perlmutterglänzende Tafeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 200°. — Beim Kochen mit verd. Alkohol entstehen 2.6- und 2.5-Dichlor-hydrochinon. Wäßr. schweflige Säure lagert in Trichlor-hydrochinon um.

Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) $C_6O_2Cl_6$ = $OC<{}^{CCl_2\cdot CCl_2}_{CCl=CCl}>CO$. *B.* Man erhitzt 5 g Chloranil mit 5 g Braunstein und 15 g Salzsäure (D: 1,19) 10 Stdn. auf 180° (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 16). Man leitet, ohne zu kühlen, Chlor in ein Gemisch aus salzsaurem p-Aminophenol und 10 Tln. Eisessig (Z., F.). — Krystalle (aus Äther-Benzin). Besitzt einen zu Tränen reizenden Geruch. F: 89°. Leicht mit Wasserdampf flüchtig; siedet fast unzersetzt bei 182—185° unter 45—50 mm, siedet an der Luft bei 275—285° unter Zerfall in Chloranil und Chlor. Leicht löslich in Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroin. — Beim Kochen mit Kaliumjodid und Essigsäure entsteht Chloranil. Wird leicht durch $SnCl_2$ reduziert zu Tetrachlorhydrochinon. Wäßr. Alkalien spalten in Dichlormaleinsäure, Trichloräthylen und Salzsäure; mit alkoh. Kali entsteht eine Säure $C_6HO_3Cl_5$, die bei weiterer Einw. von Alkali die gleichen Spaltprodukte liefert. Beim Erhitzen mit PCl_5 entstehen Hexachlorbenzol und wenig einer Verbindung, die bei Zersetzung mit Wasser Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester liefert. Trocknes Ammoniak, in die äther. Lösung eingeleitet, erzeugt das 2-Imid des 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrions-(1.2.4) (Syst. No. 694); ganz entsprechend reagiert Methylamin. Beim Kochen mit Anilin und Eisessig entsteht das entsprechende Anil (Syst. No. 1604).

4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.6), p-Chinon-dibromid $C_6H_4O_2Br_2$ = $OC<{}^{CHBr\cdot CHBr}_{CH=\!=\!=CH}>CO$. *B.* Aus Chinon und 1 Mol.-Gew. Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW, *A.* **209**, 111; NEF, *Am.* **12**, 483; *J. pr.* [2] **42**, 182). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87°; leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwieriger in Petroläther (S.); unlöslich in kaltem Wasser (N.); löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure (N.). — Bei gelindem Erhitzen der Schmelze bildet sich Brom-p-chinon, bei stärkerem Erhitzen entsteht viel 2.5-Dibrom-hydrochinon (N.). Beim Erhitzen mit Wasser entstehen HBr und Brom-p-chinon. Wird von Zinkstaub und Eisessig glatt zu Hydrochinon reduziert (N.).

4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-methyläther $C_7H_7O_2NBr_2$ = $OC<{}^{CHBr\cdot CHBr}_{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chinon-monoximmethyläther und Brom in Chloroform (BRIDGE, *A.* **277**, 88). — Tafeln (aus $CHCl_3$). F: 123°.

4.5-Dibrom-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-benzyläther $C_{13}H_{11}O_2NBr_2$ = $OC<{}^{CHBr\cdot CHBr}_{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Chinon-monoximbenzyläther und Brom in Chloroform (BRIDGE, *A.* **277**, 96). — Tafeln (aus Petroläther). F: 68°.

3. Derivate des ***Cyclohexen-(1)-dions-(3.4)*** $C_6H_6O_2$ = $HC<{}^{CO\cdot CO}_{CH\cdot CH_2}>CH_2$ oder des ***Cyclohexen-(1)-dions-(4.5)*** $C_6H_6O_2$ = $H_2C<{}^{CO\cdot CO}_{CH:CH}>CH_2$.

Pentachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (?) $C_6HO_2Cl_5$ = $ClC<{}^{CO-\!-\!-CO}_{CCl\cdot CHCl}>CCl_2$ oder $ClC<{}^{CO-CO}_{CCl\cdot CCl_2}>CHCl$ oder $Cl_2C<{}^{CO\cdot CO}_{CCl:CCl}>CHCl$ (?). *B.* Entsteht, wenn das bei der Darstellung von Tetrachlorbrenzcatechin aus Brenzcatechin und Chlor in Eisessig erhaltene

essigsaure Filtrat (vgl. Bd. VI, S. 762) mit überschüssigem Chlor versetzt und einige Monate stehen gelassen wird (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 19). — Messinggelbe hexagonale Platten (aus Eisessig). F: 146—147°.

Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) $C_6O_2Cl_6 = ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CCl\cdot CCl_2}{>}CCl_2$ oder $Cl_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CCl:CCl}{>}CCl_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **296**, 135 ff.; VAUBEL, *J. pr.* [2] **56**, 270; Z., K. H. MEYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7. — *B.* Man leitet überschüssiges Chlor in die Lösung von 1 Tl. Brenzcatechin in 20 Tle. Eisessig, anfangs unter Kühlung, später, wenn Tetrachlorbrenzcatechin auszufallen beginnt, ohne diese (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **21**, 2723); vgl. auch Z., *B.* **20**, 1776). Aus Tetrachlor-o-chinon (S. 602) und Chlor (Z., K., *B.* **22**, 487). Beim Chlorieren von salzsaurem o-Phenylendiamin (Z., *A.* **296**, 136; vgl. *B.* **27**, 560). Durch längeres Einleiten von Chlor in die Suspension von salzsaurem o-Amino-phenol in 10 Tln. Eisessig (Z., K., *B.* **21**, 2724). Zur Darst. aus o-Amino-phenol vgl. Z., GÜNTHER, *A.* **272**, 253 Anm. — Krystallisiert mit 2 H_2O (aus Äther-Benzin) in großen Prismen, die im Vakuum und auch beim Umkrystallisieren aus heißem Benzin 1 Mol. Wasser verlieren (Z., K., *B.* **21**, 2724). Durch Fraktionieren des Hydrats im Vakuum erhält man die wasserfreie Verbindung als allmählich erstarrendes Öl (Z., K., *B.* **24**, 925). Krystallographische Messungen des Dihydrats: Z., K., *B.* **22**, 488. Das Dihydrat schmilzt unscharf bei 93°, das Monohydrat nicht ganz scharf bei 98—99° (Z., K., *B.* **22**, 488). Siedet wasserfrei bei 199° unter 60 mm Druck (Z., K., *B.* **24**, 925). Hexachlorcyclohexendion ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Äther (Z., K., *B.* **21**, 2724). Das wasserfreie Hexachlorcyclohexendion zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° in Hexachlorbenzol, CO_2 und die beiden Hexachlorcyclopentenone (S. 49 und 50) (Z., K., *B.* **24**, 925). Diese beiden Ketone entstehen auch durch Einw. von Chlorkalk auf das Hexachlorcyclohexendion (Z., *A.* **296**, 136). Hexachlorcyclohexendion macht aus Kaliumjodid Jod frei; es wird von $SnCl_2$ zu Tetrachlorbrenzcatechin reduziert (Z., K., *B.* **21**, 2725). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200° bis 210° im Druckrohr entstehen Hexachlorbenzol und eine Verbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester (Bd. VI, S. 196) liefert; bei 250° entsteht nur Hexachlorbenzol (Z., K., *B.* **24**, 926). Hexachlorcyclohexendion löst sich in Soda oder Natriumacetat unter Bildung von Hexachlor-cyclopenten-(2 oder 3)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (F: 111°) (Syst. No. 1054) (Z., K., *B.* **21**, 2725). Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Ester dieser Säure (Z., K., *B.* **21**, 2726).

4. *1-Methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)* $C_6H_6O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot CO}{HC\cdot CO}{>}CH_2$.

2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_6H_4O_2Cl_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot CO}{ClC\cdot CO}{>}CHCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 737) mit 10—15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 90—95° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520). — *Darst.* Man verteilt 5 g 2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) in Eiswasser, fügt Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, filtriert von einer indifferenten Verbindung $C_{18}H_6O_2Cl_6$ (Syst. No. 1054) ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, filtriert, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Äther aus und erwärmt die in den Äther übergegangene ölige Säure auf dem Wasserbade; das Öl wird dann im Dampfstrom destilliert (ZINCKE, V. D. LINDE, *B.* **26**, 321). — Blättchen oder Tafeln (aus Benzin). F: 80°; leicht löslich in den üblichen Solvenzien; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Z., V. D. L.).

2.4.4-Trichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_6H_3O_2Cl_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot CO}{ClC\cdot CO}{>}CCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 738) mit 10—15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (ZINCKE, FUCHS, *B.* **26**, 520). Auch mit Hilfe von Soda darstellbar analog dem vorbeschriebenen Diketon (Z., F.). — Nadeln oder Säulen (aus Benzol). F: 64—65°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

5-Imid des 2.4.4-Trichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) $C_6H_4ONCl_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\cdot C(:NH)}{ClC\text{——}CO}{>}CCl_2$. *B.* Man übergießt in Wasser verteilte 2.2.4.6.6.6-Hexachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) unter Kühlung mit verd. Ammoniak und fällt durch Essigsäure (ZINCKE, V. D. LINDE, *B.* **26**, 324). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 187,5°; leicht löslich in Benzol, Eisessig, warmem Alkohol (Z., V. D. L.). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 3.5.5-Trichlor-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) (Bd. III, S. 736) (Z., FUCHS, *B.* **26**, 1677). Chlor erzeugt das Imidchlorid $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:C(CH_3)\cdot CCl:NH$ (Bd. III, S. 736) (Z., F.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)*** $C_7H_8O_2 = H_2C{<}{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH_2}{>}C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-1-methyl-benzol, Orcin, Bd. VI, S. 882—885.

eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentachlororcin" $C_7H_3O_2Cl_5 = Cl_2C{<}{CO\cdot CCl \atop CO\cdot CCl_2}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Orcin mit überschüssigem Chlorhydrat oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **20**, 73; *A.* **163**, 175). — *Darst.* Durch Sättigen einer Lösung von Orcin in Chloroform oder Eisessig mit Chlor (ZINCKE, V. D. LINDE, *B.* **26**, 317). — Große Prismen (aus CS_2). F: 120,5°; etwas löslich in kaltem Alkohol (ST.); leicht löslich in Äther, warmem CS_2 und Benzol, schwer in Benzin (Z., V. D. L.). Läßt sich aus Salpetersäure unverändert umkrystallisieren (ST.). — Scheidet aus Jodkalium Jod ab (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* **169**, 265). Wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (ST.), besser von $SnCl_2$ und Salzsäure (Z., V. D. L.) in 2.4.6-Trichlor-orcin übergeführt. Wird von kaltem Wasser, schneller von Essigsäure und Natriumacetat in 2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 737) verwandelt (Z., V. D. L.). Das Amid dieser Säure entsteht durch Einw. von NH_3 auf die Benzollösung (Z., V. D. L.). Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Pentachlororcin unter Bildung von 2.4.6-Trichlor-orcin (ST.). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 entstehen Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzalchlorid (Z., V. D. L.). $AgNO_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung AgCl (L., D.).

eso-Pentabrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Pentabromorcin" $C_7H_3O_2Br_5 = Br_2C{<}{CO\cdot CBr \atop CO\cdot CBr_2}{>}C\cdot CH_3$. *Darst.* Man gießt allmählich eine Lösung von 1 Tl. Orcin in ein Gemenge von 7 Tln. Brom und 200 Tln. Wasser (STENHOUSE, *Proc. Royal Soc. London* **20**, 76; *A.* **163**, 180). — Große, blaßgelbe Krystalle (aus CS_2). Triklin (RAMMELSBERG, *A.* **169**, 255). F: 126°; leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Wasser (ST.). — Verliert beim Erhitzen auf 160° 2 Atome Brom und ebenso beim Fällen mit alkoh. Silberlösung (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* **169**, 263). Beim Kochen mit 1°/₀iger Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht 2.4.6-Tribrom-orcin (ST.). Beim Kochen von Pentabromorcin mit Ameisensäure entsteht neben CO_2, HBr und Brom 2.4.6-Tribrom-orcin, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4.6-Tribrom-orcin-diacetat (CLAASSEN, *B.* **11**, 1440).

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6)*** $C_7H_8O_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxy-1-methyl-benzol, Toluhydrochinon, Bd. VI, S. 874.

4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6), Toluchinon-dichlorid-(5.6)[1] $C_7H_6O_2Cl_2 = ClHC{<}{CHCl\cdot CO \atop CO - CH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Toluchinon, gelöst in Chloroform, unter Kühlung (CLARK, *Am.* **14**, 567). — Krystallinisch. F: 135—136°. Sublimiert unzersetzt. — Wird von Zink und Essigsäure in Toluhydrochinon übergeführt. Beim Kochen mit wäßr. Alkohol entstehen 5-Chlor- und 6-Chlor-toluchinon (S. 650).

4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3), Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(4)[1] $C_7H_7O_2NCl_2 = ClHC{<}{CHCl - CO \atop C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH_3$[2]. *B.* Beim Chlorieren von Toluchinon-oxim-(4) (S. 647) in gekühlter Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 575). — Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 153—154° (Zers.). Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer löslich in CS_2. — Wird durch siedenden 50°/₀igen Alkohol in 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) (S. 651) übergeführt.

4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-oxim-(6), Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(1)[1] $C_7H_7O_2NCl_2 = ClHC{<}{CHCl\cdot C(:N\cdot OH) \atop CO - CH}{>}C\cdot CH_3$[2]. *B.* Durch Chlorieren von Toluchinon-oxim-(1) (S. 648) in gekühlter Chloroformlösung (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 578). — Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 150—152°. — Mit siedendem verd. Alkohol entsteht 5-Chlor-toluchinon-oxim-(1)[3].

4.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6), Toluchinon-dibromid-(5.6)[1] $C_7H_6O_2Br_2 = BrHC{<}{CHBr\cdot CO \atop CO - CH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus Toluchinon und 1 Mol.-Gew. Brom in

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1,4}$.

[2]) Die Konstitution der beiden Toluchinondichlorid-monoxime ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KEHRMANN (*B.* **49**, 1211) ermittelt worden.

[3]) Vgl. hierzu Anm. 1 auf S. 650.

Chloroform (CLARK, *Am.* **14**, 566). — Flache Nadeln (aus $CHCl_3$). Krystallpulver (aus Salpetersäure durch Eiswasser). F: 61—62°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, etwas auch in Ligroin. — Wird von Zink und Essigsäure zu Toluhydrochinon reduziert. Beim Kochen mit Brom und etwas Jod entsteht wahrscheinlich **3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol.** Geht beim Kochen mit verd. Alkohol in **5-Brom-** und **6-Brom-toluchinon** über.

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6)*** $C_7H_8O_2 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-1-methyl-benzol, Kresorcin, Bd. VI, S. 872.

eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6) $C_7H_3O_2Cl_5 = OC<\begin{smallmatrix}CCl_2\cdot CCl\\CCl_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus Trichlorkresorcin (Bd. VI, S. 872) und Chlor in Eisessig (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 308). — Farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin und Petroläther. — Macht in essigsaurer Lösung aus Jodkalium Jod frei. Wird durch $SnCl_2$ zu Trichlorkresorcin reduziert. Wird in essigsaurer Lösung durch Natriumacetat in eine bei 115° schmelzende Pentachlor-methylhexenonsäure (Bd. III, S. 738), durch Chlorkalk in eine bei 133° schmelzende Hexachlor-methylhexenonsäure (Bd. III, S. 738) übergeführt.

4. ***1-Methylal-cyclohexen-(3)-on-(5), 5-Oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*** $C_7H_8O_2 = HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CHO$.

Heptachlor-1-methylal-cyclohexen-(3)-on-(5), Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd $C_7HO_2Cl_7 = ClC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl_2\\CCl\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CHO$. *B.* Aus m-Oxy-benzaldehyd in essigsaurer Lösung durch fortgesetztes Chlorieren (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 235). — Krystalle mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Schmilzt bei 107—112° unter Abgabe des Wassers. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. — Bei der Reduktion entsteht Tetrachlor-m-oxy-benzaldehyd. Konz. Schwefelsäure bildet Tetrachlor-p-chinon. Mit Kaliumacetat oder Natriumdisulfit entsteht Pentachlorphenol.

Heptachlor-5-oxy-5-methoxy-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd $C_8H_5O_3Cl_7 = ClC<\begin{smallmatrix}C(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CCl_2\\CCl\text{———————}CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CHO$. *B.* Aus Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd in Methylalkohol durch 10%ige Natriummethylatlösung bei —12° (Z., B., *A.* **363**, 241). — Blättchen (aus Benzol). F: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol.

Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd-monoäthylacetal $C_9H_7O_3Cl_7 = ClC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl_2\\CCl\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd durch Alkohol und konz. Schwefelsäure (Z., B., *A.* **363**, 239). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Benzin). Schmilzt bei 110—111° unter Abgabe von Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. In Alkali mit gelber Farbe löslich.

Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd-äthylacetal-acetat $C_{11}H_9O_4Cl_7 = ClC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl_2\\CCl\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd-monoäthylacetal mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unter guter Kühlung (Z., B., *A.* **363**, 239). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd-diacetat $C_{11}H_7O_5Cl_7 = ClC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl_2\\CCl\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Heptachlor-5-oxo-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ohne Kühlung (Z., B., *A.* **363**, 240). — Weiße Blätter (aus Essigsäure). F: 171°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6)*** $C_7H_8O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ oder ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.5)*** $C_7H_8O_2 = HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_2\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

4.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-oxim-(6)-methyläther $C_8H_9O_2NBr_2 = BrHC<\begin{smallmatrix}CO\text{——————}CH\\CHBr\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ oder **1.6-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-oxim-(2)-methyläther** $C_8H_9O_2NBr_2 = HC<\begin{smallmatrix}CO\text{——————}CHBr\\CH\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CBr\cdot CH_3$, **Toluchinon-**

dibromid-(5.6 oder 2.3)-oxim-(1)-methyläther[1]. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1)-methyläther (S. 648) und 1 Mol.-Gew. Brom in gekühltem Chloroform (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 774). — Prismen (aus Ligroin). F: 112°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien.

6. ***1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6)*** $C_7H_8O_2 = C_6H_5O_2\cdot CH_3$.

eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6) $C_7H_3O_2Cl_5$ = $Cl_2C{<}^{CCl_2\cdot CCl}_{CO\cdot CO}{>}C\cdot CH_3$ oder $Cl_2C{<}^{CCl:CCl}_{CO\cdot CO}{>}CCl\cdot CH_3$ oder $ClC{\lessdot}^{CCl\cdot CCl_2}_{CO - CO}{>}CCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 4.5.6-Trichlor-2.3-diamino-toluol (Syst. No. 1778) in Gegenwart von Eisessig und HCl bei 5—10° (PRENNTZELL, *A.* **296**, 183). — Lange, schwach gelbe Prismen mit $2H_2O$ (aus Äther + Benzin) vom Schmelzpunkt 86—88°. Das Wasser entweicht über Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Chlorkalk oxydiert zu α- und β-eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (S. 53). Zinnchlorür reduziert zu 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-1-methyl-benzol. Beim kurzen Verreiben mit Sodalösung unterhalb 10° entsteht die eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054); bei längerer Einw. erhält man jedoch eine bei 175° schmelzende indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (Syst. No. 1054).

7. ***1-Methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4)*** $C_7H_8O_2 = C_6H_5O_2\cdot CH_3$.

eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) $C_7H_3O_2Cl_5$ = $OC{<}^{CO - CCl}_{CCl_2\cdot CCl_2}{>}C\cdot CH_3$ oder $OC{<}^{CCl_2\cdot CCl}_{CO\cdot CCl_2}{>}C\cdot CH_3$ oder $OC{<}^{CCl:CCl}_{CO\cdot CCl_2}{>}CCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen von salzsaurem 4-Oxy-3-amino-toluol (Syst. No. 1855) in Eisessig oder besser von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol (Syst. No. 1778) in Eisessig + Salzsäure mit Chlor (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 159). — Farblose Prismen mit $2H_2O$ (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 90°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure; die wasserfreie Verbindung ist ölig. — Liefert bei Behandlung mit Chlorkalk α- und β-eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (S. 53) und eine (nicht näher untersuchte) Säure. Zinnchlorür reduziert zu 2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzol. Durch Einw. von Sodalösung unter verschiedenen Bedingungen sind erhältlich: eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054), eine bei 182° schmelzende indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (Syst. No. 1054) und eine Säure $C_7H_4O_4Cl_2$ (s. u.).

Säure $C_7H_4O_4Cl_2 = CH_3\cdot C_5O_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben einer bei 182° schmelzenden indifferenten Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) durch Verreiben mit überschüssiger Sodalösung, Ansäuern mit Essigsäure und Stehenlassen (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 178). — Feine, kurze Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Äther und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Benzin. Sodalösung, schneller Barytwasser, spaltet CO_2 ab unter Bildung einer neuen Säure. — $Ba(C_7H_3O_4Cl_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Wasser).

Methylester der Säure $C_7H_4O_4Cl_2$ (s. o.), $C_8H_6O_4Cl_2 = CH_3\cdot C_5O_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 94,5°; leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzin (B., F., *A.* **296**, 178).

4. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. ***1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)*** $C_8H_{10}O_2 = H_2C{<}^{C(CH_3):C(CH_3)}_{CO - CH_2}{>}CO$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol, Bd. VI, S. 908.

4.4.6 oder 4.6.6-Tribrom-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $C_8H_7O_2Br_3$ = $BrHC{<}^{C(CH_3):C(CH_3)}_{CO - CBr_2}{>}CO$ oder $Br_2C{<}^{C(CH_3):C(CH_3)}_{CO - CHBr}{>}CO$. *B.* Aus 0,4 g 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol und 1,1 g Brom in Gegenwart von Chloroform, neben der Verbindung $C_8H_8O_2Br_2$ (Bd. VI, S. 908) (SIMON, *Ar.* **244**, 461). — Krystalle. F: 112°. Unlöslich in Benzol.

eso-Tetrabrom-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) $C_8H_6O_2Br_4$ = $Br_2C{<}^{C(CH_3):C(CH_3)}_{CO - CBr_2}{>}CO$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol und überschüssigem Brom in Eisessig (SIMON, *A.* **329**, 307). — Schwach gelbliche Tafeln und Säulen (aus Eisessig). F: 128—129° (Zers.). — Wird von Sodalösung nicht angegriffen, von Natronlauge zersetzt.

2. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5)*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4O_2$.

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons: $(CH_3)^2C_6H_3(:O)_2^{1,4}$.

eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5) $C_8H_6O_2Cl_4$ = $ClC<\substack{C(CH_3)-CCl_2 \\ CCl(CH_3)\cdot CO}>CO$ oder $ClC<\substack{CCl(CH_3)\cdot CCl_2 \\ C(CH_3)-CO}>CO$ oder $Cl_2C<\substack{C(CH_3)=CCl \\ CCl(CH_3)\cdot CO}>CO$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf salzsaures 4-Oxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1855) in Essigsäure oder auf salzsaures 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1779) in Eisessig + Salzsäure (FRANCKE, *A.* **296**, 202). Aus 4.6-Dichlor-3.5-dimethyl-benzochinon-(1.2) durch Einw. von Chlor (F., *A.* **296**, 207). — Klare Prismen mit 2 H_2O (aus Äther durch Benzin mit etwas Wasser); diese schmelzen bei 63°, werden bei 64° wieder undurchsichtig (scheinbar fest) und schmelzen abermals gegen 130°; leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Das Hydrat geht im Vakuum unter Wasserverlust in ein Öl über, das sich mit Wasser wieder zu dem Hydrat verbindet; ist gegen Wasser auch in der Wärme sehr beständig. Das Diketon wird in Eisessig von $SnCl_2$ zu 2.6-Dichlor-4.5-dioxy-1.3-dimethyl-benzol reduziert. Die Einw. von Chlorkalklösung führt zu festem und flüssigem eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclopenten-(x)-on-(4) (S. 56—57). Beim Verreiben mit Sodalösung entstehen die indifferente Verbindung $C_{14}H_{12}O_2Cl_4$ (s. u.) und wenig einer Säure $C_8H_7O_4Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_2Cl_4 = (CH_3)_4C_{10}O_2Cl_4$. *B.* Aus eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5) (s. o.) durch Verreiben mit Sodalösung, neben geringen Mengen einer Säure $C_8H_7O_4Cl$ (s. u.) (FRANCKE, *A.* **296**, 212). — Glänzende, gut ausgebildete Krystalle. F: 173°. Leicht löslich in Äther, Benzol und rauchender Salpetersäure, schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — Gegen die meisten Reagenzien sehr beständig, Natronlauge dagegen löst unter Braunfärbung und Zersetzung leicht auf.

Säure $C_8H_7O_4Cl = (CH_3)_2C_5O_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Nädelchen (aus Eisessig oder Wasser). F: 185°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, schwer in kaltem Benzin (FRANCKE, *A.* **296**, 215). — $AgC_8H_6O_4Cl$. Weißes Krystallpulver.

Methylester der Säure $C_8H_7O_4Cl$ (s. o.), $C_9H_9O_4Cl = (CH_3)_2C_5O_2Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzin). F: 81,5°; leicht löslich in Äther, Benzol und Methylalkohol, schwerer in Benzin (FRANCKE, *A.* **296**, 216).

Monomethylacetal des eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dions-(4.5) $C_9H_{10}O_3Cl_4 = (CH_3)_2C_6Cl_4O(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5)-dihydrat mit Methylalkohol (FRANCKE, *A.* **296**, 204). — Wasserhelle Prismen (aus Methylalkohol oder Benzin). F: 118—120° (unscharf). — Beim Erhitzen mit Salzsäure, Acetylchlorid oder Chromsäure wird das Diketon regeneriert.

3. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)*** $C_8H_{10}O_2 = CH_3\cdot C<\substack{CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol, β-Orcin, Bd. VI, S. 918.

eso-Tetrachlor-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Tetrachlor-β-orcin" $C_8H_6O_2Cl_4 = CH_3\cdot C<\substack{CCl\cdot CO \\ CCl_2\cdot CO}>CCl\cdot CH_3$. *Darst.* Durch Eintragen einer erkalteten unterkühlten Lösung von 1 Tl. β-Orcin (Bd. VI, S. 918) in 50 Tln. siedendem Wasser in eine Mischung von Chlorhydrat und Wasser, so daß Chlor in geringem Überschuß ist (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **37**, 398; *A.* **203**, 291). — Große Prismen (aus Petroläther). F: 109°. Leicht löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

eso-Tetrabrom-1.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5), „Tetrabrom-β-orcin" $C_8H_6O_2Br_4 = CH_3\cdot C<\substack{CBr\cdot CO \\ CBr_2\cdot CO}>CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Orcin und überschüssigem Bromwasser (ST., G., *Soc.* **37**, 400; *A.* **203**, 293). — *Darst.* Man behandelt 3.5-Dibrom-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 918) mit Bromwasser (ST., G., *Soc.* **37**, 401; *A.* **203**, 295). — Große Prismen (aus CS_2 + Petroläther). F: 101°. Leicht löslich in CS_2, Äther und Benzol, weniger in Ligroin.

5. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.6) (?)*** bezw. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6) (?)*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C<\substack{CH\cdot CO \\ CH_2\cdot CO}>C(CH_3)_2$ (?) bezw. $CH_3\cdot C<\substack{CH-CO \\ CH:C(OH)}>C(CH_3)_2$ (?) ***„Dimethylorcin"***. *B.* Beim Erhitzen von Orcin, Kali, Methylalkohol und CH_3I, neben anderen Verbindungen (KRAUS, *M.* **12**, 195, 204). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 204°.

2. ***Verbindung*** $C_9H_{12}O_2$ aus Orcin, Methyljodid und Natriumäthylat s. Bd. VI, S. 886.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexandion-(2.3), p-Menthen-(4(8))-dion-(2.3)*** bezw. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3), p-Menthadien-(1.4(8))-ol-(2)-on-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CO \cdot CO\end{matrix}{>}C{:}C(CH_3)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ C(OH) \cdot CO\end{matrix}{>}C{:}C(CH_3)_2$.

a) ***Isocampherchinon, „Campherisochinon"*** $C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Durch Eintragen von Campherchinon (S. 581) in 5% SO_3 enthaltende konz. Schwefelsäure bei ca. -3^0 (MANASSE, SAMUEL, *B.* 31, 3259; 35, 3836). — Dimorph, krystallisiert aus Wasser in monoklinen (MUTHMANN, *B.* **35**, 3836) Blättchen, die sich nach 12-stdg. Stehen in kleine rhombische (MU.) Prismen umgewandelt haben. F: 112—113°; schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und Eisessig; leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol (MA., SA., *B.* **35**, 3836). Rötet Lackmuspapier und löst sich in Sodalösung, weniger leicht in Dicarbonatlösung (MA., SA., *B.* **35**, 3835). — Isocampherchinon ist im Vakuum über Schwefelsäure haltbar, verschmiert aber beim Stehen an der Luft oder bei längerem Erwärmen auf 50° (MA., SA., *B.* **35**, 3837). Die alkoh. Lösung gibt mit äther. $FeCl_3$ eine dunkelrote, bei Zusatz von Wasser verschwindende Färbung (MA., SA., *B.* **35**, 3837). — Reduziert Silberlösung in der Kälte, ammoniakalische Kupferlösung beim Erwärmen (MA., SA., *B.* **35**, 3835). Durch Oxydation mit eiskalter verd. Permanganatlösung entstehen δ-Oxy-δ.δ-dimethyl-lävulinsäure (Bd. III, S. 874), Bernsteinsäure, Aceton und Ameisensäure (BREDT, ROCHUSSEN, MONHEIM, *A.* **314**, 389 Anm.). Addiert ein Mol. Brom, HBr oder HCl (MA., SA., *B.* **35**, 3835). Mit Hydroxylamin entsteht ein Monoxim (s. u.) (MA., SA., *B.* **35**, 3838), mit Amylnitrit eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_3N$ (Syst. No. 741) (MA., SA., *B.* **35**, 3840). Isocampherchinon ist beständig beim Kochen mit Wasser oder mit alkoh. Kalilauge (MA., SA., *B.* **35**, 3837). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Aceton und eine Säure $C_7H_{12}O_3$ (s. u.) gespalten (MA., SA., *B.* **31**, 3259). — $Cu(C_{10}H_{13}O_2)_2$. Grünes Pulver. Zersetzt sich an der Luft (MA., SA., *B.* **35**, 3837).

Verbindung $C_{10}H_{15}O_2Br$. *B.* Aus Isocampherchinon und HBr in Eisessig (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3840). — Tafeln (aus Eisessig). F: 163° (Zers.). — Wird durch Erwärmen mit Lösungsmitteln leicht gespalten, ebenso durch Wasser.

Säure $C_7H_{12}O_3$. *B.* Entsteht neben Aceton bei 3—4-stdg. Kochen von 10 g Isocampherchinon mit 250 g 25%iger Schwefelsäure (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3842; vgl. M., S., *B.* **31**, 3259). — Nadeln (aus Äther mit Ligroin). F: 51—52°; destilliert fast unzersetzt bei 255—260°; nicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Bernsteinsäure. Beständig gegen $Ba(OH)_2$ in der Wärme. — $AgC_7H_{11}O_3$. Nadeln.

Isocampherchinon-monoxim $C_{10}H_{15}O_2N = C_{10}H_{14}O({:}N \cdot OH)$. *B.* Aus Isocampherchinon mit Hydroxylaminhydrochlorid in essigsaurer oder alkal. Lösung (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3838). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 122—123°.

b) Derivat eines ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexandions-(2.3)*** $C_{10}H_{14}O_2$.

Monoxim, Isonitrosopulegon $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ C({:}N \cdot OH) \cdot CO\end{matrix}{>}C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Man läßt 5 g mit Äther übergossenes Bisnitrosopulegon (S. 83) mit 5—10 Tropfen NH_3 stehen und verdunstet die mit verd. Schwefelsäure gewaschene, äther. Lösung (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1081). — Strohgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 122° bis 127°. Schwer löslich in Ligroin und in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Beim Behandeln mit Hydroxylamin und $NaHCO_3$ in Alkohol entsteht das 2-Oxim des 8-Hydroxylamino-p-menthandions-(2.3) („Pulegondioximhydrat"; Syst. No. 1938) (B., P.; vgl. SEMMLER, *B.* **38**, 147).

2. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexandion-(2.6), p-Menthen-(4(8))-dion-(2.6)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CO-CH_2\\ CO-CH_2\end{matrix}{>}C{:}C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 8-Brom-p-menthandion-(2.6) (S. 567) mit methylalkoh. Kali (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 271). — Nadeln. F: 157°. 1 g löst sich in 12 g absol. Alkohol von 18°. — Liefert mit HBr 8-Brom-p-menthandion-(2.6) zurück. Mit Phenylhydrazin entsteht eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 150—153°.

3. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexandion-(2.6), p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\ CO \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot C({:}CH_2) \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Autoxydation von d- oder l-Carvon beim Schütteln von 100 ccm mit 200 g

Barythydrat, 3 Liter Wasser und 150 ccm Methylalkohol (HARRIES, *B.* **34**, 2105; H., STÄHLER, *A.* **330**, 266). Aus seinem Dioxim (s. u.) durch alkoh. Schwefelsäure (H., ST., *A.* **330**, 269, 275; vgl. H., *B.* **31**, 1811; H., MAYRHOFER, *B.* **32**, 1348). — Blättchen (aus Alkohol). F: 187—188° (H., ST.). 1 g löst sich in 9 g absol. Alkohol von 18°; leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther, Petroläther (H., ST.). Optisch inaktiv (H., ST.). Leicht löslich in Salzsäure und Alkalien (H., ST.). — Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff 8-Brom-p-menthandion-(2.6) (H., ST.). Mit Phenylhydrazin entsteht Benzolazocarvon-phenylhydrazon (Syst. No. 2134) (H., ST.).

Dioxim, p-Menthen-(8(9))-dioxim-(2.6) $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_{14}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus d- oder l-Carvonoxaminooxim (Syst. No. 1938) durch Oxydation mit Luft, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 153—155° (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 269, 274; vgl. H., *B.* **31**, 1811; **32**, 1319; H., MAYRHOFER, *B.* **32**, 1347). — Prismen (aus Alkohol). F: 192° (H., ST.).

Monosemicarbazon $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_{14}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 235° (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 270).

4. ***1-Äthyl-4-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2 =$ $CH_3\cdot CO\cdot HC{<}^{CO-CH}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man sättigt die Benzollösung des 3-Äthylon-octandions-(2.6) (Bd. I, S. 811) mit HCl und erhitzt zur Abspaltung des angelagerten Chlorwasserstoffs das Reaktionsprodukt mit Diäthylanilin auf 140° (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 573; *Bl.* [4] **3**, 422). — Etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp_{15}: 144°. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5)[CH_3\cdot C(:N\cdot OH)]C_6H_6(:N\cdot OH)$. Nadeln (aus Essigester). F: 216° (Zers.) (B., M., *Bl.* [4] **3**, 423).

5. ***2-Methyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4)*** bezw. ***2-Methyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4)*** $C_{10}H_{14}O_2 =$

```
H2C—CH—CH·CH3              H2C—CH—CH·CH3
 |   CH2  CH·CHO   bezw.     |   CH2  C:CH·OH.
H2C—CH—CO                  H2C—CH—CO
```

B. Durch Einw. von Natrium und Isoamylformiat auf die abgekühlte äther. Lösung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanons-(4) (S. 70) (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4847). — Kp_{11}: 114—116°. D^{20}: 1,098. n_D^{20}: 1,5263. — Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv violette Färbung.

6. ***1.7-Dimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Formylsantenon*** bezw. ***1.7-Dimethyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Oxymethylen-santenon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formeln.

```
H2C—C(CH3)—CO              H2C—C(CH3)—CO
 |  CH(CH3) |      bezw.    |  CH(CH3) |
H2C—CH——CH·CHO             H2C—CH——C:CH·OH
```

B. Aus inaktivem Santenon (S. 71) und Isoamylformiat in äther. Lösung bei Gegenwart von Natrium (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4468). — Kp_9: 110—113°; D^{20}: 1,066; n_D: 1,50045. Löslich in Alkali. Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv blauviolette Färbung.

7. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptandion-(2.3), Camphandion-(2.3), Campherchinon, Camphochinon*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

```
H2C·C(CH3)—CO
 |  C(CH3)2  |
H2C·CH———CO
```

☛ *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 9 g gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584) in 15 ccm Eisessig mit der Lösung von 4 g $NaNO_2$ in 8 g Wasser oder beim Kochen einer Lösung von Isonitrosocampher in Natriumdisulfitlösung mit verd. Schwefelsäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 84). Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher mit wäßr. Formaldehyd und Mineralsäure (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1134). Beim Kochen von „Azocamphanon" (S. 590) mit verd. Schwefelsäure (ANGELI, *G.* **24** II, 321). Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes des aci-3-Nitro-camphers (S. 130) mit KNO_2 und dann mit verd. Schwefelsäure, so scheidet sich ein gelbes Öl ab, das sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Bildung von Campherchinon zersetzt (LOWRY, *Soc.* **75**, 230). Aus dem Anhydrid des aci-3-Nitro-camphers (S. 130) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, in geringer Menge auch beim Erhitzen für sich auf 190° (LOWRY, *Soc.* **73**, 998). In kleiner Menge beim Erhitzen von α-Chlor-α'-nitro-campher (S. 130) gegen 200° (LAPWORTH, *Soc.* **69**, 323). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Brom-α'-nitro-campher (S. 131) mit alkoh. $AgNO_3$ (FORSTER, *Soc.* **81**, 867). Aus 3-Oxy-campher (Syst. No. 740) durch die berechnete Menge CrO_3 in starker Essigsäure (MA., *B.* **30**, 665). Aus Campherglykol (Bd. VI, S. 755) durch die berechnete Menge CrO_3 in starker Essigsäure (MA., *B.* **35**, 3824). Aus Oxymethylen-campher (S. 591) beim Stehen mit Chromsäure in kaltem Eisessig (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.*

281, 346). Neben Camphersäure durch Erwärmen von Campher-carbonsäure (Syst. No. 1285) mit kaltgesättigter wäßr. Kaliumpermanganatlösung auf 60—70° (ASCHAN, *B.* **27**, 1447).

Darst. Man löst 25 g gewöhnlichen Isonitrosocampher in 45 ccm Eisessig, fügt langsam 100 g gepulvertes Natriumsulfit hinzu, kocht 1 Stde., gibt 100 ccm Salzsäure hinzu, kocht wieder $^1/_2$ Stde. und destilliert den beim Verdünnen und Abkühlen entstehenden Niederschlag mit Wasserdampf (LA., CHAPMAN, *Soc.* **79**, 380). Man erwärmt 15 g gewöhnlichen Isonitrosocampher mit 15 g $40^0/_0$igem Formaldehyd und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, gibt dann 30 ccm konz. Salzsäure zu, erwärmt weiter, bis das ausgeschiedene Öl nahezu fest geworden ist und destilliert mit Wasserdampf (LA., *Soc.* **91**, 1134).

Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser oder durch Sublimation) oder kompakte Prismen (aus langsam verdunstendem Äther); hat, namentlich in heißer wäßr. Lösung, einen süßlichen und zugleich campherartigen Geruch. F: 198° (CL., MA.), 199° (As., *B.* **27**, 1449). Sublimiert langsam bei gewöhnlicher Temperatur; leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol; schwer löslich in kaltem, besser in siedendem Wasser (CL., MA.). Brechung in Äthylenchlorid: ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1292. $[\alpha]_D^{20}$: —105,4° (0,2703 g in 15 ccm Chloroform), —50,6° (0,9493 g in 15 ccm Methylalkohol), —113,2° (0,0981 g in 15 ccm Benzol) (AR., RO., *Soc.* **87**, 1294); $[\alpha]_D^8$: —84° (in absol. Alkohol) (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 496. Magnetische Drehung: ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1292.

Durch 36-stdg. Einw. von überschüssigem $30^0/_0$igem H_2O_2 auf Campherchinon (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 252) oder durch mehrtägiges Kochen einer Lösung von Campherchinon in Eisessig mit $30^0/_0$igem H_2O_2 (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171) wird Camphersäureanhydrid gebildet. Behandlung der Lösung von Campherchinon in wasserhaltigem Äther mit Aluminiumamalgam oder mit Zinkstaub und verd. Säuren führt zur Bildung von 3-Oxy-campher (Syst. No. 740); dieser entsteht auch durch Reduktion von Campherchinon mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 30—40° (MANASSE, *B.* **30**, 663). Beim Erhitzen des Campherchinons mit festem Ammoniumsulfhydrat und absol. Alkohol auf 100° bis schließlich 150° im geschlossenen Rohr entsteht Campher, der z. T. mit überschüssigem $NH_4 \cdot SH$ unter Bildung eines Gemisches von Dibornyl-di- und tri-sulfid weiterreagiert (RIMINI, *G.* **39** II, 201). Bei Einw. von Bromdampf auf Campherchinon wird eine Verbindung $C_{10}H_{11}O_3Br_3$ (s. u.) erhalten; behandelt man Campherchinon mit flüssigem Brom und erwärmt dann auf dem Wasserbad, so entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_3Br_2$ (s. u.) (MA., SAMUEL, *B.* **30**, 3160). Campherchinon ist unlöslich in kalten wäßr. Alkalien, wird aber bei längerem Kochen mit diesen allmählich zersetzt und gelöst (CL., MA., *A.* **274**, 86); bei 1-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge (CL., MA.), auch schon bei längerem Stehen mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur (As., *B.* **27**, 1449) wird Camphersäure gebildet. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht als Hauptprodukt eine Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1284) (MA., SA., *B.* **30**, 3157); mit einer 5—$6^0/_0$ SO_3 enthaltenden Schwefelsäure erfolgt unter gleichen Bedingungen als Hauptreaktion Umlagerung des Campherchinons in Isocampherchinon (S. 580) (MA., SA., *B.* **31**, 3259). Campherchinon addiert HCN bezw. KCN unter Bildung von 3-Oxy-3-cyan-campher (Syst. No. 1398) bezw. dessen Kaliumverbindung (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 381; LA., *Soc.* **83**, 996. 1003; **85**, 1210). Mit Methylmagnesiumjodid entsteht 2.3-Dimethyl-camphandiol-(2.3) (Bd. VI, S. 756) (FORSTER, *Soc.* **87**, 241). Mit Camphernatrium (aus Campher und Natriumamid) liefert Campherchinon in Toluol 2 Produkte: hellgelbe Schüppchen vom Schmelzpunkt 132—133° und farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 136—137° (ODDO, *B.* **37**, 1571). Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin führt zu Campherchinon-phenylhydrazon-(3) (Syst. No. 1968) (CL., MA., *A.* **274**, 87).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_3Br_2$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu trocknem Campherchinon und Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbad (MANASSE, SAMUEL, *B.* **30**, 3161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. — Leicht löslich in verd. Alkali unter Abspaltung von HBr.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_3Br_3$. *B.* Durch Stehenlassen von Campherchinon in Bromdampf (M., S., *B.* **30**, 3160). — Prismen (aus Benzol). F: 197—198°. — Löst sich beim Kochen langsam in Alkali unter Abspaltung von HBr.

[d-Campher]-chinon-imid-(3), *a*-Imino-d-campher $C_{10}H_{15}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C:NH\end{matrix}$. *B.* Man gibt zur äther. Lösung von 3-Azido-campher (S. 133) konz. wäßr. Kalilauge und etwas Alkohol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 832). — Krystallinisch. Schmilzt bei 50—60°; ist rechtsdrehend (FO., FI.). — Zersetzt sich schnell beim Aufbewahren (FO., FI.). Gibt mit Ferrichlorid Campherchinon, mit Wasserstoffperoxyd *a*-Camphernitrilsäure (Syst. No. 965) (FO., FI.). Mit Formaldehyd in kaltem Äther entsteht bei Gegenwart einer geringen Menge verd. Schwefelsäure ein Produkt, das mit methylalkoholischem Natriummethylat eine blaue,

durch Äther fällbare Natriumverbindung liefert; wird diese mit kalter verd. Schwefelsäure übergossen, so bilden sich Campherchinon, Formaldehyd und NH_3 (Fo., HOLMES, *Soc.* **93**, 250).

[d-Campher]-chinon-oxim-(3), 3-Isonitroso-d-campher, α-Isonitroso-d-campher, gewöhnlich **Isonitrosocampher** schlechthin genannt, $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:N\cdot OH}{|}}$. Einheitlicher α-Isonitrosocampher existiert in einer beständigen (syn-) und einer unbeständigen (anti-) Form. Für die meisten Reaktionen wurde das unter c) beschriebene Präparat, der „gewöhnliche Isonitrosocampher", verwendet, der vermutlich nicht einheitlich ist, aber auch kein bloßes Gemisch der beständigen und der unbeständigen Form zu sein scheint (FORSTER, *Soc.* **85**, 902; F., HOLMES, *Soc.* **93**, 242). Auch der Isonitrosocampher von ODDO (s. unter d) scheint nicht einheitlich zu sein.

a) syn-Form, beständiger α-Isonitrosocampher $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_{14}<\overset{CO\quad OH}{\underset{C=\!=N}{|\qquad\cdot}}$. Zur Konfiguration der Oximino-Gruppe vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 233. — *B.* Man krystallisiert gewöhnlichen, aus Campher, Natrium und Amylnitrit dargestellten Isonitrosocampher aus Wasser um, bis das sich ausscheidende Produkt den Schmelzpunkt von 140—145° zeigt, und erhitzt dieses einige Minuten auf 150°; man reinigt durch Krystallisation aus Petroläther (FORSTER, *Soc.* **83**, 535). Beständiger Isonitrosocampher bleibt als Alkalisalz in Lösung, wenn man gewöhnlichen Isonitrosocampher, gelöst in ca. 1 Mol.-Gew. verd. Natronlauge, wiederholt mit wäßr. Kaliumferricyanid behandelt; man fällt das Filtrat des Oxydationsgemisches mit verd. Schwefelsäure und reinigt durch Krystallisation aus Benzol und Petroläther (Fo., *Soc.* **85**, 902). Aus einer Lösung von rohem gewöhnlichem Isonitrosocampher (F: ca. 130°) fällen konz. Silbernitrat- oder Mercuronitrat-Lösungen Additionsverbindungen (s. u.); zersetzt man diese durch kalte verd. Kali- oder Natronlauge und behandelt das Filtrat mit CO_2, so scheidet sich beständiger Isonitrosocampher ab (FRANCESCONI, PIAZZA, *R. A. L.* [5] **12** II, 133). Beständiger Isonitrosocampher wird auch erhalten, wenn man das aus gewöhnlichem Isonitrosocampher dargestellte Phenylhydrazon mit Benzaldehyd erwärmt, die äther. Lösung mit verd. Natronlauge extrahiert und die alkal. Lösung mit CO_2 behandelt (Fo., *Soc.* **85**, 904). — Dünne Nadeln (aus Petroläther). F: 152° (Fo., *Soc.* **85**, 902; FR., P.). 100 ccm siedender Petroläther (Siedeintervall 50—90°) lösen 0,17 g (Fo., *Soc.* **85**, 904). $[\alpha]_D$: + 196,6° (in Chloroform) (Fo., *Soc.* **83**, 535). $[\alpha]_D^{20}$: + 287,3° (0,2653 g in 25 ccm 2%iger Natronlauge) (Fo., *Soc.* **85**, 905). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* **89**, 976. Löst sich in wäßr. Alkalien mit kanariengelber Farbe (Fo., *Soc.* **85**, 902). — Oxydation mit Kaliumferricyanid: Fo., *Soc.* **85**, 903. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 10 g beständigem Isonitrosocampher, 9 g Natriumhydroxyd und 10 g salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung entsteht Campherchinon-β-dioxim (S. 589) (Fo., *Soc.* **85**, 903). Mit Diazomethan in Äther wird gelber Isonitrosocampher-methyläther (S. 587) gebildet (Fo., HOLMES, *Soc.* **93**, 247), mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther farbloser Isonitrosocamphermethyläther (S. 586), mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol farbloser Isonitrosocampher-äthyläther (S. 587) (Fo., *Soc.* **85**, 903). Die Lösung in Pyridin oder in wäßr. Natronlauge liefert mit Benzoylchlorid ausschließlich den farblosen Benzoyl-isonitrosocampher (S. 588) (Fo., *Soc.* **85**, 902). Benzolsulfochlorid wirkt in Pyridinlösung unter Bildung des farblosen Isonitrosocampher-anhydrids (S. 586) ein (Fo., *Soc.* **87**, 240). Phenylhydrazin liefert kein krystallinisches Reaktionsprodukt (Fo., *Soc.* **85**, 909). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther wird lediglich die γ-Form des 2-Methyl-camphanol-(2)-oxims-(3) (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 740) gebildet (Fo., *Soc.* **87**, 233). — $2C_{10}H_{15}O_2N + AgNO_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 136—137° (Zers.); löslich in Alkohol, Äther, Benzol (FR., P.). — $2C_{10}H_{15}O_2N + 3HgNO_3$. F: 132° (FR., P.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C(OH)\cdot CH_3 \\ \quad|\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}C{:}N\cdot OH \end{array}$$

b) anti-Form, unbeständiger α-Isonitrosocampher $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration der Oximino-Gruppe vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 233. — Unbeständiger Isonitrosocampher ist reichlich in dem Rohprodukt der Einw. von Natrium und Amylnitrit auf Campher enthalten, aber daraus durch Umkrystallisieren nicht abscheidbar (Fo., *Soc.* **85**, 904; vgl. CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 74 Anm.). — *Darst.* Man löst 2 g gelben m-Nitrobenzoyl-isonitrosocampher (S. 588) in 25 ccm siedendem Alkohol, kühlt rasch ab, versetzt mit 4 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser, verdampft die entstandene rote Lösung auf dem Wasserbad, nimmt den braunen Rückstand sofort in 100 ccm Wasser auf, leitet CO_2 ein und reinigt den in braunen Nadeln abgeschiedenen unbeständigen Isonitrosocampher durch Umkrystallisation aus siedendem Petroläther (Fo., *Soc.* **85**, 904; vgl. Fo., *Soc.* **83**, 534). — Rötliche Blättchen (aus Petroläther). F: 114° (Fo., *Soc.* **83**, 534). 100 ccm siedender Petroläther (Siedeintervall 50—90°) lösen 1,8 g (Fo., *Soc.* **85**, 904). $[\alpha]_D^{20}$: + 172,9° (frisch bereitete Lösung

$$C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\ |\\ C=N\\ \quad\ \cdot\\ \quad\ OH\end{array}$$

von 0,2169 g in 20 ccm Chloroform); die Drehung nimmt allmählich zu und wird nach 3 Tagen bei $[\alpha]_D$: $+195,9^0$ konstant (Fo., *Soc.* **83**, 535); $[\alpha]_D^{20}$: $+275,3^0$ (0,2043 g in 25 ccm $2^0/_0$iger Natronlauge); die Drehung der alkal. Lösung steigt ebenfalls beim Stehen und wird im Licht nach 7 Tagen, im Dunkeln nach mehreren Wochen konstant bei $[\alpha]_D$: $+287,5^0$ (Fo., *Soc.* **85**, 905). Die Farbe der Lösungen in wäßr. Alkalien ist erheblich intensiver als die der kanariengelben Lösungen des beständigen Isonitrosocamphers, verblaßt aber beim Stehen mit zunehmender Drehung, besonders im Licht, bis die Flüssigkeit schließlich blaßgelb erscheint (Fo., *Soc.* **85**, 905). — Unbeständiger Isonitrosocampher geht beim Erhitzen auf 130—140° in beständigen Isonitrosocampher (S. 583) über (Fo., *Soc.* **83**, 534). Einw. von $NaNO_2$ auf die Lösung in Eisessig führt zur Bildung von Campherchinon (Fo., *Soc.* **83**, 535). Geht bei mehrstündigem Stehen mit weniger als 1 Mol.-Gew. Diazomethan in äther. Lösung unter Bildung einer geringen Menge des gelben Isonitrosocampher-methyläthers (S. 587) in beständigen Isonitrosocampher über (Fo., Holmes, *Soc.* **93**, 247). Beim Erwärmen mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther wird farbloser Isonitrosocampher-methyläther (S. 586) erhalten (Fo., *Soc.* **85**, 905). Mit Benzoylchlorid entsteht in Pyridinlösung lediglich gelber Benzoyl-isonitrosocampher (S. 588), in wäßr.-alkal. Lösung dagegen ein Gemisch von farblosem und gelbem Benzoyl-isonitrosocampher (Fo., *Soc.* **85**, 905). Benzolsulfochlorid wirkt in Pyridinlösung unter Bildung des gelben Isonitrosocampheranhydrids (S. 586) ein (Fo., *Soc.* **87**, 241).

c) Gewöhnlicher α-Isonitrosocampher $C_{10}H_{15}O_2N$. *B.* und *Darst.* Man gibt zu 102 g Campher in 500 ccm trocknem Äther 15,2 g Natriumdraht, dann unter Eiskühlung und Schütteln 78 g Amylnitrit, läßt einige Stunden stehen, versetzt mit Eiswasser, schüttelt die alkal. Lösung zur Entfernung von Campher usw. mehrmals mit Äther aus und säuert schließlich mit Essigsäure an, wobei sich ein um 120—130° schmelzendes Rohprodukt abscheidet; die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus siedendem verd. Methylalkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure oder durch kurzes Kochen mit Eisessig und nachherigen Zusatz von Wasser, bis der Schmelzpunkt bei 153—154° konstant bleibt (Claisen, Manasse, *A.* **274**, 73). Die Ausbeute wird besser, wenn man an Stelle des Amylnitrits Äthylnitrit verwendet (Rupe, Splittgerber, *B.* **40**, 4313 Anm.). Weniger glatt erfolgt die Nitrosierung bei Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Campher und Amylnitrit in Äther (Cl., M., *B.* **22**, 530; *A.* **274**, 73). Gewöhnlicher Isonitrosocampher entsteht auch durch Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat auf α-Brom-campher (S. 120) in kaltem Alkohol (Clarke, Lapworth, Wechsler, *Soc.* **93**, 40). — Farblose Prismen (aus heißem verd. Methylalkohol oder aus Benzol-Ligroin) oder kompakte Krystalle (aus verdunstendem Benzol). Rhombisch (Arzruni, *A.* **274**, 76). F: 153—154° (Cl., M., *B.* **22**, 531; *A.* **274**, 75). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (Cl., M., *A.* **274**, 76). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol (Cl., M., *B.* **22**, 531), ziemlich löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem, besser in heißem Ligroin (Cl., M., *A.* **274**, 75). $[\alpha]_D$: $+207,3^0$ (Oddo, Leonardi, *G.* **26** I, 412 Anm.). Absorptionsspektrum: Baly, Marsden, Stewart, *Soc.* **89**, 974. Leicht löslich in verd. wäßr. Alkalien und Ammoniak mit hellgelber bis goldgelber Farbe, wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 zum größten Teil wieder ausgefällt; ziemlich leicht löslich in neutralen Alkalicarbonaten (Cl., M., *A.* **274**, 77). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter heftiger Reaktion und lebhafter Gasentwicklung (Kohlenoxyd ?) (Cl., M., *A.* **274**, 77). Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,37) wird Campherhydroximsäureanhydrid (Syst. No. 2476) gebildet (Ponzio, *G.* **32** II, 34). Eine Lösung von 10 g gewöhnlichem Isonitrosocampher in 100 ccm Wasser + 15 g Kaliumhydroxyd gibt mit 25 g Kaliumferricyanid in 100 ccm Wasser nach vorübergehender Bildung eines farblosen Niederschlags das Kaliumsalz des aci-3-Nitro-camphers (S. 130) (Fo., *Soc.* **83**, 532). Versetzt man dagegen 25 g gewöhnlichen Isonitrosocampher, gelöst in 100 ccm Wasser + 6,5 g NaOH, mit einer Lösung von 35 g Kaliumferricyanid in 100 ccm Wasser, so scheidet sich ein Peroxyd $C_{20}H_{28}O_4N_2$ (S. 586) ab; säuert man das Filtrat an, löst den abgeschiedenen Isonitrosocampher wieder in verd. Kalilauge und wiederholt die Behandlung mit Kaliumferricyanid, so enthält das nunmehr resultierende Filtrat beständigen Isonitrosocampher (S. 583) als Kaliumsalz (Fo., *Soc.* **85**, 899, 902). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird ein 3-Amino-campher (Syst. No. 1873) gebildet (Cl., M., *A.* **274**, 90). Bei mehrstündigem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol entstehen hauptsächlich Campherchinon-α- und β-dioxim (S. 588, 589), außerdem geringe Mengen des δ-Dioxims (S. 590) (Fo., *Soc.* **83**, 519; vgl. Manasse, *B.* **26**, 243), während ausschließlich Campherchinon-γ-dioxim (S. 589) isolierbar ist, wenn man eine Lösung von gewöhnlichem Isonitrosocampher und Hydroxylaminhydrochlorid in überschüssiger verd. Natronlauge mehrere Tage auf 40—50° erwärmt (M., *B.* **26**, 244; Fo., *Soc.* **83**, 519). Durch Einw. von wäßr. Natriumnitrit auf die Lösung in Eisessig oder durch Lösen in heißer Natriumdisulfitlösung und Erhitzen der Lösung mit überschüssiger verd. Schwefelsäure erhält man Campherchinon (Cl., M., *A.* **274**, 84). Isonitrosocampher ist farblos löslich in kalter konz. Schwefelsäure (Cl., M., *A.* **274**, 77); erwärmt man die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbad

und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich Camphersäureimid (Syst. No. 3202) ab (ANGELI, *B.* **26**, 58). Beim Überschichten von Isonitrosocampher mit konz. Schwefelsäure erfolgt nach kurzer Zeit explosionsartige Reaktion unter Bildung von Camphersäureimid (M., *B.* **26**, 242). Mit rauchender Salzsäure erhält man bei kurzem Erhitzen α-Campheramidsäure (Syst. No. 965), bei 3-stdg. Erhitzen ein Gemisch von ca. $^2/_3$ Tln. Camphersäure mit $^1/_3$ Teil Camphersäureimid (CL., M., *A.* **274**, 78, 81). Durch Schütteln mit PCl_5 in Ligroin und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser wird α-Camphernitrilsäure (Syst. No. 965) gebildet (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4313). Mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther entsteht farbloser Isonitrosocampher-methyläther (S. 586); Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung führt zu gelbem Isonitrosocampher-methyläther (S. 587) als Hauptprodukt und farblosem Isonitrosocampher-methyläther als Nebenprodukt (Fo., *Soc.* **85**, 894, 896), Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol zu einem Gemisch von farblosem und gelbem Isonitrosocampher-äthyläther (S. 587) (Fo., HOLMES, *Soc.* **93**, 251). Beim Erhitzen mit p-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol entstehen neben einem roten Öl eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 175° (S. 587) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{18}O_3N_2$ (S. 587), während die Einw. von p-Nitro-benzylbromid in Gegenwart von Silberoxyd eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 114° (S. 587) ergibt (Fo., *Soc.* **93**, 248). Einw. von konz. Natronlauge auf ein Gemisch von gewöhnlichem Isonitrosocampher und Chloressigsäure in Alkohol führt zu einer Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N$ (S. 588) (Fo., *Soc.* **83**, 536). Erhitzt man Isonitrosocampher mit konz. wäßr. Formaldehyd und konz. Salzsäure, so erhält man Campherchinon (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1134). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Lösen des Reaktionsprodukts in Sodalösung und Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man α-Camphernitrilsäure (TIEMANN, *B.* **33**, 2956; vgl. RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4313). Schüttelt man eine Lösung in wäßr. Natronlauge mit allmählich zugesetztem Essigsäureanhydrid, so erhält man neben anderen Produkten α-Camphernitrilsäure und gelbes Isonitrosocampher-anhydrid (S. 586) (Fo., *Soc.* **83**, 529). 3-stdg. Erhitzen mit einer Eisessiglösung von Chlorwasserstoff und Essigsäureanhydrid führt zu Camphersäureimid (M., *B.* **26**, 242). Bei der Einw. von Acetylchlorid ohne Verdünnungsmittel entsteht die leicht zersetzliche Acetylverbindung des Camphersäureimids, während in äther. Lösung α-Camphernitrilsäure und geringe Mengen von deren Anhydrid erhalten werden (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 412 Anm.). Durch Einw. von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf die in Äther suspendierte trockne Natriumverbindung oder von Phosphoroxychlorid auf die Kaliumverbindung des Isonitrosocamphers entsteht neben anderen Produkten das gelbe Isonitrosocampher-anhydrid (S. 586) (Fo., *Soc.* **83**, 532). Mit der Lösung von Isonitrosocampher in Natronlauge reagiert Benzoylchlorid unter Bildung eines Gemisches von gelbem und farblosem Benzoyl-isonitrosocampher (S. 588) (Fo., *Soc.* **83**, 526), m-Nitro-benzoylchlorid analog unter Bildung von gelbem (Hauptprodukt) und farblosem m-Nitro-benzoyl-isonitrosocampher (S. 588) (Fo., *Soc.* **83**, 533). Phenylhydrazin liefert in essigsaurer Lösung ein Phenylhydrazon (Syst. No. 1968) (CL., M., *A.* **274**, 78; vgl. Fo., THORNLEY, *Soc.* **95**, 956). Mit Methylmagnesiumjodid in Äther entstehen nebeneinander die α-, die β- und die γ-Form des 2-Methyl-camphanol-(2)-oxims-(3) (Syst. No. 740) (Fo., *Soc.* **87**, 236). — Isonitrosocampher gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion; die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid keine, mit Kupferacetat eine smaragdgrüne Färbung (CL., M., *A.* **274**, 77).

Natriumverbindung. *B.* Scheidet sich aus der Lösung von gewöhnlichem Isonitrosocampher in wäßr. Natronlauge bei Zusatz von konz. Natronlauge (Fo., *Soc.* **83**, 532) oder aus der äther. Lösung mit konz. alkoh. Natriumäthylat ab (CL., M., *A.* **274**, 77). Gelbe Flitter (Fo.) oder Nädelchen (CL., M.). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther (Fo.). — Kaliumverbindung. Rote Blättchen (aus der Lösung in wäßr. Kalilauge mit konz. Kalilauge) (Fo., *Soc.* **83**, 532) oder gelbe Prismen (aus der Lösung von gewöhnlichem Isonitrosocampher in Äther mit konz. alkoh. Kalilauge (CL., M., *A.* **274**, 77). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther (Fo.); unlöslich in konz. Kalilauge (CL., M.).

d) α-Isonitrosocampher von Oddo $C_{10}H_{15}O_2N$. *B.* Entsteht neben etwas Campherchinon, wenn man ein Gemisch von 100 g Camphercarbonsäure und 400—600 g Wasser mit einer konz. wäßr. Lösung von 45 g Natriumnitrit versetzt und 4—6 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen läßt; man reinigt durch Krystallisation aus siedendem Wasser (O., *G.* **23** I, 87). — Nädelchen (aus Wasser). F: 152—153° (O., *G.* **23** I, 88). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (O., *G.* **23** I, 88). $[\alpha]_D$: +199,5° (O., LEONARDI, *G.* **26** I, 412 Anm.). — Beim Überschichten mit konz. Schwefelsäure erfolgt heftige Reaktion unter Bräunung, während beim Eintragen in überschüssige konz. Schwefelsäure nur mäßige Temperaturerhöhung eintritt; die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt und ergibt Camphersäureimid (Syst. No. 3202) (O., *G.* **23** I, 305). Erwärmt man dagegen 3 g Isonitrosocampher mit einer Mischung von 3 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ g H_2O, so tritt bei ca. 61° lebhafte Reaktion unter Bildung von α-Campheramidsäure (Syst. No. 965) ein (O., L., *G.* **26** I, 422). Durch Umsetzung mit PCl_5

oder PCl_3 und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser entsteht α-Camphernitrilsäure (Syst. No. 965) (O., L., *G.* **26** I, 409). Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol führt zu einem nicht völlig rein isolierten, flüssigen, gelben Isonitrosocamphermethyläther. Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol zu farblosem Isonitrosocampher-äthyläther (S. 587) und anderen Produkten (O., *G.* **23** I, 300). Schüttelt man die Lösung in Natronlauge mit Essigsäureanhydrid, löst das nach 24-stdg. Stehen des Reaktionsgemisches in der Wärme abgeschiedene Produkt in Sodalösung und säuert mit Schwefelsäure an, so erhält man α-Camphernitrilsäure (O., L., *G.* **26** I, 410). Acetylchlorid reagiert ohne Verdünnungsmittel oder in äther. Lösung unter Bildung von α-Camphernitrilsäure und deren Anhydrid (Syst. No. 965) (O., L., *G.* **26** I, 411; vgl. O., *G.* **23** I, 303).

Farbloses α-Isonitroso-[d-campher]-anhydrid $C_{20}H_{28}O_3N_2$ = $C_8H_{14}\langle$ C—O—O—C / C=N N=C $\rangle C_8H_{14}$ (?). Zur Konstitution vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 235. — *B.* Durch Einw. von 20 g Benzolsulfochlorid auf 20 g beständigen Isonitrosocampher (S. 583) in 100 ccm Pyridin; nach 4 Stdn. wird Wasser zugesetzt (F., *Soc.* **87**, 240). Neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf den farblosen Benzoyl-isonitrosocampher (S. 588) (F., *Soc.* **85**, 907). — Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 152° (F., *Soc.* **87**, 240). $[\alpha]_D$: +141,1° (0,2481 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **87**, 240).

Gelbes α-Isonitroso-[d-campher]-anhydrid $C_{20}H_{28}O_3N_2$ = $C_8H_{14}\langle$ CO / C:N·O·N:C / OC $\rangle C_8H_{14}$ (?). *B.* Aus dem unbeständigen Isonitrosocampher (S. 583) mit Benzolsulfochlorid in Pyridin (FORSTER, *Soc.* **87**, 241). Durch Einw. der aus gewöhnlichem Isonitrosocampher erhältlichen Kaliumverbindung (S. 585) auf farblosen (F., *Soc.* **85**, 907) oder auf gelben (F., *Soc.* **83**, 531) Benzoyl-isonitrosocampher (S. 588). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man die aus gewöhnlichem Isonitrosocampher erhältlichen Alkaliverbindungen in äther. Suspension mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid oder $POCl_3$, oder in wäßr.-alkal. Lösung mit Essigsäureanhydrid behandelt (F., *Soc.* **83**, 529, 532). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 195° (F., *Soc.* **87**, 241), bei langsamem Erhitzen bei 187° (F., *Soc.* **83**, 530). $[\alpha]_D^{21}$: +141,7° (0,5044 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **83**, 530). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid der α-Camphernitrilsäure (Syst. No. 965) über; löst sich in alkoh. Kalilauge unter Bildung von α-Camphernitrilsäure (F., *Soc.* **83**, 531).

α-Isonitroso-[d-campher]-peroxyd $C_{20}H_{28}O_4N_2$. *B.* Man mischt eine Lösung von 25 g gewöhnlichem Isonitrosocampher in 100 ccm Wasser + 6,5 g Natriumhydroxyd mit 35 g Kaliumferricyanid in 100 ccm Wasser, filtriert nach einer Minute rasch und wäscht mit Wasser (FORSTER, *Soc.* **85**, 899). — Blaßgelbes, vermutlich Wasser enthaltendes Pulver; krystallisiert aus warmem Essigester bei raschem Lösen, Filtrieren und Abkühlen in blaßgelben Nädelchen, die bei 96° zu tiefroter, unter Gasentwicklung blaßgelb werdender Flüssigkeit schmelzen. — Verhalten des nicht umkrystallisierten Peroxyds: Beim Stehen an der Luft werden eine Verbindung $C_{20}H_{30}O_4N_4$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{20}H_{28}O_5N_2$ (s. u.) gebildet; letztere entsteht auch durch Einw. von verd. Salpetersäure. Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge führt zu 3-Amino-campher (Syst. No. 1873), mit Zink und Eisessig zu 3-Amino-campher und Isonitrosocampher. Hydroxylamin wirkt unter Bildung von Campherchinon-α- und β-dioxim (S. 588—589) ein. Mit $POCl_3$ entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 207° (s. u.).

Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_2$. *B.* Aus dem nicht umkrystallisierten Isonitrosocampherperoxyd mit $POCl_3$ (F., *Soc.* **85**, 901). — Hellbraune, sphärische Aggregate (aus Alkohol). F: 207° (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{28}O_5N_2$. *B.* Aus dem nicht umkrystallisierten Isonitrosocampherperoxyd beim Stehen an der Luft oder mit kalter verd. Salpetersäure (F., *Soc.* **85**, 900). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173° (Gasentwicklung). Unlöslich in verd. Natronlauge. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_4N_4$. *B.* Aus dem nicht umkrystallisierten Isonitrosocampherperoxyd beim Stehen an der Luft; man extrahiert das Umwandlungsprodukt mit verd. Natronlauge und behandelt die alkal. Lösung mit CO_2 (F., *Soc.* **85**, 900). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 262°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol.

Farbloser α-Isonitroso-[d-campher]-methyläther, Pseudo-α-isonitroso-[d-campher]-methyläther (?) $C_{11}H_{17}O_2N$ = $C_8H_{14}\langle$ C(O·CH₃)·O / C=N $\rangle$ (?). Zur Konstitution vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 234. — *B.* Aus gewöhnlichem (S. 584), ferner sowohl aus beständigem (S. 583) wie aus unbeständigem Isonitrosocampher (S. 583) mit Methyljodid und Silberoxyd

in Äther (F., *Soc.* **85**, 894, 903, 905). Neben gelbem Isonitrosocampher-methyläther (s. u.) beim Erwärmen von gewöhnlichem Isonitrosocampher mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (F., *Soc.* **85**, 897). Aus der Natriumverbindung des gewöhnlichen Isonitrosocamphers beim Schütteln mit Dimethylsulfat und konz. Natronlauge (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 510). — Rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 107°; leicht löslich in Petroläther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, etwas löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{18}$: + 197,7° (0,5025 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **85**, 895). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, STEWART, *Soc.* **89**, 974. — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 3-Amino-campher reduziert; mit Hydroxylamin entsteht Campherchinon-oxim-(2)-oximmethyläther-(3) (S. 590), mit alkoh. Natriumäthylat α-Camphernitrilsäure (Syst. No. 965), beim Kochen mit alkoh. Salzsäure α-Camphernitrilsäureäthylester; Phenylhydrazin wirkt in essigsaurer Lösung nicht ein (F., *Soc.* **85**, 895). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu 3-Dimethylamino-campher (F., *Soc.* **87**, 234, 239).

Gelber α-Isonitroso-[d-campher]-methyläther, α-Isonitroso-[d-campher]-N-methyläther $C_{11}H_{17}O_2N$, vielleicht $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:N(CH_3):O}$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 244. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben farblosem Isonitrosocamphermethyläther (s. o.) beim Erwärmen von gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584) mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (F., *P. Ch. S.* No. 282; *Soc.* **85**, 896; vgl. ODDO, *G.* **23** I, 302). Durch Einw. von überschüssigem Diazomethan auf beständigen (S. 583) oder unbeständigen Isonitrosocampher (S. 583) in Äther (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 247). — Zähes, gelbes, nahezu geruchloses Öl. Kp_{430}: 233° (geringe Zers.) (F.); Kp_{90}: 188—192° (geringe Zers.) (O.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (F.). $[\alpha]_D^{21}$: + 279,8° (1,1376 g in 25 ccm Chloroform) (F.). — Beim Erwärmen mit wäßr. H_2O_2 scheidet sich ein farbloses, zähes Öl ab, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) liefert (F., H.). Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 3-Methylaminocampher (Syst. No. 1873) reduziert (F.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entstehen Campherchinon und β-Methylhydroxylamin (F.). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol entstehen Isonitrosocampher und Campherchinon-β-dioxim (S. 589) (F.). Wird der äther. Lösung durch festes $CaCl_2$ entzogen (F.). Phenylhydrazin reagiert unter Bildung von Campherchinon-phenylhydrazon (Syst. No. 1968) (F.).

Farbloser α-Isonitroso-[d-campher]-äthyläther, Pseudo-α-isonitroso-[d-campher]-äthyläther $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{C(O\cdot C_2H_5)-O}_{C=====N}$ (?). *B.* Aus dem beständigen Isonitrosocampher (S. 583) (FORSTER, *Soc.* **85**, 903) oder, neben gelbem Isonitrosocampher-äthyläther (s. u.), aus dem gewöhnlichen Isonitrosocampher (S. 584) (F., HOLMES, *Soc.* **93**, 251; vgl. ODDO, *G.* **23** I, 300) mit Äthyljodid und Natriumäthylat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad. — Farblose Prismen (aus Alkohol oder verd. Alkohol). F: 73° (F., H.), 72—73° (O.). Kp_{180}: 204—212° (O.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser (O.). $[\alpha]_D^{18}$: + 196,9° (0,5026 g und 25 ccm Chloroform) (F.).

Gelber α-Isonitroso-[d-campher]-äthyläther, α-Isonitroso-[d-campher]-N-äthyläther $C_{12}H_{19}O_2N$, vielleicht $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:N(C_2H_5):O}$. *B.* Neben farblosem Isonitrosocampheräthyläther (s. o.) durch Erwärmen von gewöhnlichem Isonitrosocampher mit Äthyljodid und Natriumäthylat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 251). — Blaßgelbe Krystalle (aus Äther). F: 57°. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem; leicht löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: +248,1° (0,3116 g in 25 ccm Chloroform). — Reduziert in der Hitze FEHLINGsche Lösung. Siedende verd. Salzsäure spaltet in Campherchinon (S. 581) und β-Äthylhydroxylamin.

Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 114°. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584) und p-Nitro-benzylbromid in Gegenwart von Silberoxyd (F., H., *Soc.* **93**, 250). — Farblose Prismen. F: 114°. $[\alpha]_D$: +138° (0,3502 g in 25 ccm Chloroform).

Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 175°. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584), p-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat in siedender alkoh. Lösung, neben der Verbindung $C_{17}H_{18}O_3N_2$ und anderen Produkten (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 248). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 175°. $[\alpha]_D$: +123° (0,2694 g in 25 ccm Chloroform). — Bei längerem Schmelzen entsteht 4.4'-Dinitro-stilben.

Verbindung $C_{17}H_{18}O_3N_2$. *B.* Neben der Verbindung $C_{17}H_{20}O_4N_2$ und anderen Produkten aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584), p-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat in siedender alkoh. Lösung (FORSTER, HOLMES, *Soc.* **93**, 248). — Kanariengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 214°. $[\alpha]_D$: —65,3° (0,5737 g in 25 ccm Chloroform); die Drehung nimmt beim Stehen der Lösung am Licht ab.

Farbloser Benzoyl-(α-isonitroso-d-campher), Benzoyl-(pseudo-α-isonitroso-d-campher)(?) $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O \\ C\text{===}N \end{matrix}$ (?). Zur Konstitution vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 234. — *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf beständigen Isonitrosocampher (S. **583**) in wäßr. Natronlauge oder in kaltem Pyridin (F., *Soc.* **85**, 902). Neben dem gelben Benzoyl-isonitrosocampher durch Einw. von Benzoylchlorid auf gewöhnlichen (S. 584) (F., *Soc.* **83**, 526) oder unbeständigen (F., *Soc.* **85**, 905) Isonitrosocampher (S. 583). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 136° (F., *Soc.* **83**, 527). In organischen Solvenzien schwerer löslich als das gelbe Isomere (F., *Soc.* **83**, 527). $[\alpha]_D$: + 127,4° (1,0008 g in 50 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **83**, 527). — Eine Lösung in Chloroform nimmt beim Stehen am Licht unter Verringerung der Drehung eine intensiv gelbe, nach mehreren Wochen wieder ausbleichende Farbe an; die schließlich resultierenden Umwandlungsprodukte sind α-Camphernitrilsäureanhydrid (Syst. No. 965) und Benzoesäureanhydrid (F., *Soc.* **83**, 527; **85**, 907). Zinkstaub und Eisessig reduzieren zu 3-Amino-campher (Syst. No. 1873). Hydroxylamin reagiert unter Bildung von Benzoesäure und Campherchinon-β-dioxim (S. 589) (F., *Soc.* **85**, 906). Mit alkoh. Kalilauge entstehen α-Camphernitrilsäure in Form des Kaliumsalzes und des Äthylesters, Kaliumbenzoat und geringe Mengen Äthylbenzoat (F., *Soc.* **83**, 528), mit alkoh. Ammoniak α-Camphernitrilsäure-äthylester, farbloses Isonitrosocampher-anhydrid (S. 586) und Benzoesäure als Ammoniumsalz und Äthylester (F., *Soc.* **85**, 907). Bei Einw. des aus gewöhnlichem Isonitrosocampher erhältlichen Kaliumsalzes auf die Lösung in Benzol wird unter Abscheidung von gelatinösem Kaliumbenzoat gelbes Isonitrosocampher-anhydrid (S. 586) gebildet (F., *Soc.* **85**, 907). Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu 3-Dimethylamino-campher (F., *Soc.* **87**, 240).

Gelber Benzoyl-(α-isonitroso-d-campher) $C_{17}H_{19}O_3N$. *B.* Entsteht rein durch Einw. von Benzoylchlorid auf unbeständigen Isonitrosocampher (S. 583) in kaltem Pyridin (FORSTER, *Soc.* **85**, 905). Neben farblosem Benzoyl-isonitrosocampher (s. o.) durch Einw. von Benzoylchlorid auf unbeständigen (F., *Soc.* **85**, 905) oder auf gewöhnlichen (S. 584) (F., *Soc.* **83**, 526) Isonitrosocampher in wäßr. Natronlauge; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther und Alkohol. — Große schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 105—106°; schwer löslich in kaltem Petroläther, mäßig in kaltem Alkohol, leicht in Äther, heißem Petroläther und heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{21}$: + 145,6° (0,5006 g in 25 ccm Chloroform (F., *Soc.* **83**, 526). — Bei längerem Stehen einer Chloroformlösung am Licht entstehen α-Camphernitrilsäure-anhydrid und Benzoesäureanhydrid (F., *Soc.* **85**, 908). Durch Hydrolyse mit alkoh. Ammoniak wird unbeständiger Isonitrosocampher zurückgebildet (F., *Soc.* **85**, 904).

Farbloser m-Nitro-benzoyl-(α-isonitroso-d-campher) $C_{17}H_{18}O_5N_2$. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. **584**) und m-Nitro-benzoylchlorid, neben dem isomeren gelben m-Nitro-benzoylderivat (s. u.) (FORSTER, *Soc.* **83**, 533). — Farblose rechteckige Blättchen (aus Essigester). F: 152°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in siedendem Alkohol und Aceton, praktisch unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: + 113,4° (0,5236 g in 25 ccm Chloroform). — Die Drehung der Chloroformlösung nimmt beim Stehen am Licht unter Gelbfärbung und Säurebildung ab.

Gelber m-Nitro-benzoyl-(α-isonitroso-d-campher) $C_{17}H_{18}O_5N_2$. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584) und m-Nitro-benzoylchlorid, neben farblosem m-Nitro-benzoyl-isonitrosocampher (s. o.) (FORSTER, *Soc.* **83**, 533). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°; unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform; $[\alpha]_D^{21}$: + 128,5° (0,5057 g in 25 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **83**, 533). — Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge unbeständigen Isonitrosocampher (S. 583) (F., *Soc.* **83**, 534; **85**, 904).

Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N$. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher und Chloressigsäure in Alkohol bei Zusatz von konz. Natronlauge (FORSTER, *Soc.* **83**, 536). — Farblose Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 163°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen Mitteln. $[\alpha]_D^{20}$: + 144,6° (0,5946 g in 20 ccm Chloroform). — Bei der Hydrolyse wird kein Isonitrosocampher zurückgebildet.

[d-Campher]-chinon-dioxime $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C:N\cdot OH \\ C:N\cdot OH \end{matrix}$. Es existieren 4 diastereoisomere Formen, die als α-, β-, γ- und δ-Dioxim unterschieden werden.

a) [d-Campher]-chinon-α-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C:N\cdot OH \\ C:N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. **584**) (neben dem β-Dioxim und geringen Mengen des δ-Dioxims) (FORSTER, *Soc.* **83**, 519; vgl. MANASSE, *B.* **26**, 243), auch aus α-Brom-campher (S. 120) (neben dem β-Dioxim), ferner aus „3-Brom-pernitrosocampher" (S. 122) und „Iso-3-brom-pernitroso-campher" (S. 123) (neben dem β-Dioxim und vermutlich etwas γ-Dioxim) (ANGELICO, MONTALBANO, *R. A. L.* [5] **9** II, 49; *G.* **30** II, 297; vgl. FORSTER, *Soc.* **83**, 514) durch mehr-

ständiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäßr. Alkohol. Aus „Campherchinon-dioxim-peroxyd" (Syst. No. 4623) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (Fo., *Soc.* **83**, 525). — In reinem Zustand farblose, meist aber schwach gelbliche, große Prismen (aus Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch) (Lowry, *Soc.* **83**, 521; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 700). Schmilzt bei 201° unter lebhafter Gasentwicklung (Fo., *Soc.* **83**, 515). 1 g löst sich in 40 ccm absol. Alkohol bei 20°, in 150 ccm Essigester bei 18°, in 265 ccm Chloroform bei 18° und in 1700 ccm siedendem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: —63,6° (0,3929 g in 25 ccm Alkohol); $[\alpha]_D$: —98,3° (0,6465 g in 25 ccm 2%iger Natronlauge) (Fo., *Soc.* **83**, 520). Farblos löslich in wäßr. Alkalilaugen, langsam löslich in siedender Sodalösung (Fo., *Soc.* **83**, 520). — Bei Zusatz von Ferrosulfat zu der Lösung in wäßr. Natronlauge entsteht ein schokoladebrauner Niederschlag; die Lösung in absol. Alkohol gibt mit äther. Ferrichlorid eine tiefrote Färbung (Fo., *Soc.* **83**, 521). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen langsam unter Spiegelbildung (Fo., *Soc.* **83**, 521). Durch Einw. von Kaliumhypobromit (Fo., *Soc.* **83**, 525) oder von Hypochlorit (Ponzio, *C.* **1906** I, 1701; *G.* **36** II, 106) auf die alkal. Lösung entsteht „Campherchinondioximperoxyd" (Syst. No. 4623). Gibt in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid die Dibenzoylverbindung (Syst. No. 929) (Fo., *Soc.* **85**, 910).

b) [d-Campher]-chinon-β-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ |\\ C:N\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (S. 584) (neben dem α-Dioxim und geringen Mengen des δ-Dioxims) (Forster, *Soc.* **83**, 519; vgl. Manasse, *B.* **26**, 243), ferner aus α-Brom-campher (S. 120) (neben dem α-Dioxim), aus „3-Brom-pernitroso-campher" (S. 122) und „Iso-3-brom-pernitroso-campher" (S. 123) (neben dem α-Dioxim und vermutlich etwas γ-Dioxim) (Angelico, Montalbano, *R. A. L.* [5] **9** II, 49; *G.* **30** II, 297; vgl. Fo., *Soc.* **83**, 514) durch mehrständiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäßr. Alkohol. Aus „3-Brom-pernitroso-campher" auch durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd in Alkohol (A., Mo.). — Kleine farblose Prismen (aus Alkohol). Anscheinend rhombisch (Lowry, *Soc.* **83**, 522). Schmilzt bei 248° unter heftiger Gasentwicklung (Fo., *Soc.* **83**, 522). Unlöslich in Wasser (Ma.). 1 g löst sich bei 20° in 590 ccm absol. Alkohol und bei 18° in 3500 ccm Essigester oder in 13300 ccm Chloroform (Fo., *Soc.* **83**, 522). $[\alpha]_D$: — 24,1° (0,4666 g in 25 ccm 2%iger Natronlauge) (Fo., *Soc.* **83**, 522). Farblos löslich in wäßr. Ätzalkalien, praktisch unlöslich in siedender Sodalösung (Fo., *Soc.* **83**, 522). — Die Lösung in Natronlauge gibt mit Ferrosulfat einen schokoladebraunen Niederschlag (Fo., *Soc.* **83**, 522). Wirkt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung nur wenig reduzierend (Fo., *Soc.* **83**, 522). Wird durch Kaliumhypobromit (Fo., *Soc.* **83**, 525) oder Natriumhypochlorit (Ponzio, *C.* **1906** I, 1701; *G.* **36** II, 106) in alkal. Lösung zu „Campherchinondioxim-peroxyd" oxydiert. Mit Benzoylchlorid entsteht in Natronlauge Dibenzoyl-campherchinon-β-dioxim (Syst. No. 929), in Pyridinlösung dagegen eine damit isomere Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 134° (s. u.) (Fo., *Soc.* **85**, 910).

Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_2$. *B.* Aus Campherchinon-β- oder δ-dioxim und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (Forster, *Soc.* **85**, 911). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: + 51,6° (0,6897 g in 25 ccm Chloroform). — Liefert mit alkoh. Kali eine von den vier Campherchinondioximen verschiedene Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_2$ vom Schmelzpunkt 134° durch Hydrolyse mit alkoh. Kali (Forster, *Soc.* **85**, 911). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Schwer löslich in Essigester. — Eine Lösung in 2%iger Natronlauge ist gegen $FeSO_4$ indifferent.

c) [d-Campher]-chinon-γ-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ |\\ C:N\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Durch mehrtägiges Erwärmen einer Lösung von gewöhnlichem Isonitroso-campher (S. 584) und salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger verd. Natronlauge (Manasse, *B.* **26**, 244; Forster, *Soc.* **83**, 519). Scheint in kleiner Menge (neben α- und β-Dioxim) bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung auf „3-Brom-pernitroso-campher" (S. 122) oder „Iso-3-brom-pernitroso-campher" (S. 123) zu entstehen (Angelico, Montalbano, *R. A. L.* [5] **9** II, 49; *G.* **30** II, 297). — Farblose Nädelchen (aus Petroläther oder Wasser). F: 138° (Fo., *Soc.* **85**, 913). Leicht löslich in siedendem Wasser (Man.), sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Benzol (Fo., *Soc.* **83**, 522). 1 g löst sich bei 20° in 1 ccm absol. Alkohol (Fo., *Soc.* **83**, 515). $[\alpha]_D^{21}$: + 22,4° (0,2513 g in 25 ccm Alkohol); $[\alpha]_D$: + 12,6° (0,4619 g in 25 ccm 2%iger Natronlauge) (Fo., *Soc.* **83**, 523). Leicht und farblos löslich in kalter Sodalösung (Fo., *Soc.* **83**, 523). — Verwandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das δ-Dioxim, ebenso beim Erhitzen der alkoh. Lösung; auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser geht ein Teil in das δ-Dioxim über (Fo., *Soc.* **83**, 520, 522). Reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nicht (Fo., *Soc.* **83**, 523). Die Lösung in absol. Alkohol gibt mit äther. $FeCl_3$ eine blaßbraune Färbung, die beim Erhitzen

in Rot übergeht und beim Wiedererkalten zurückkehrt (Fo., *Soc.* **83**, 523). Die Lösung in Alkalilauge gibt mit $FeSO_4$ keinen Niederschlag (Fo., *Soc.* **83**, 523). Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 65° isomerisiert (MAN.). Liefert in kaltem Pyridin mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid die Monobenzoylverbindung (Syst. No. 929), mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid die Dibenzoylverbindung (Syst. No. 929) (Fo., *Soc.* **85**, 911).

d) [d-Campher]-chinon-δ-dioxim $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt (neben α- und β-Dioxim) beim Kochen von gewöhnlichem Isonitrosocampher mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (FORSTER, *Soc.* **83**, 520). Aus dem γ-Dioxim durch Erhitzen kleiner Mengen auf ca. 145°, besser durch 1-stdg. Erhitzen mit 2 Gewichtsteilen Alkohol auf 100° im geschlossenen Rohr (Fo., *Soc.* **83**, 520). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch) (LOWRY, *Soc.* **83**, 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 701). Schmilzt bei 199° unter lebhafter Gasentwicklung (Fo., *Soc.* **83**, 523). Die Löslichkeit ist größer als die des α-Dioxims und geringer als die des γ-Dioxims; 1 g löst sich bei 20° in 12,4 ccm absol. Alkohol (Fo., *Soc.* **83**, 523). $[\alpha]_D^{20}$: +75,5° (0,2539 g in 25 ccm Alkohol); $[\alpha]_D$: +83,6° (0,4632 g in 25 ccm 2%iger Natronlauge) (Fo., *Soc.* **83**, 523). Langsam löslich in kalter Sodalösung, farblos löslich in Alkalilaugen (Fo., *Soc.* **83**, 523). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nur wenig (Fo., *Soc.* **83**, 523). Die Lösung in Natronlauge gibt mit Ferrosulfat einen schokoladebraunen Niederschlag, die Lösung in absol. Alkohol mit äther. Ferrichlorid eine tiefrote Färbung (Fo., *Soc.* **83**, 523). Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin die gleiche Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_2$ wie das β-Dioxim (S. 589) (FORSTER, *Soc.* **85**, 911).

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-oximmethyläther-(3) (?) $C_{11}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem farblosen Isonitrosocampher-methyläther (S. 586) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in siedendem Alkohol (FORSTER, *Soc.* **85**, 895). — Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Unlöslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: −95,3° (0,6117 g in 25 ccm Chloroform).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-C:N\cdot OH \\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad| \\ H_2C-CH\text{——}C:N\cdot O\cdot CH_3 \end{array} \quad (?)$$

Monoacetylderivat des [d-Campher]-chinon-α-dioxims $C_{12}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_{14}(:N\cdot OH)(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus Campherchinon-α-dioxim und Essigsäureanhydrid (FORSTER, *Soc.* **85**, 909). — Prismen (aus Alkohol). F: 148—149° (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, sehr wenig in Wasser und Petroläther.

Diacetylderivat des [d-Campher]-chinon-β-dioxims $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_{14}(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1½-stdg. Stehen von Campherchinon-β-dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FORSTER, *Soc.* **85**, 910). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 119°. Optisch inaktiv.

Hydrazinderivat des [d-Campher]-chinons, Di-[campheryliden-(3)]-hydrazin, Campherchinonmonoazin, „Azocamphanon" $C_{20}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Camphenon (S. 162) beim Erhitzen von Diazocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CN_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3566) (ANGELI, *G.* **24** II, 47, 319). Durch kurzes Kochen der aus Diazocampher und $KHSO_3$ entstehenden Verbindung $KC_{10}H_{15}O_4N_2S + 2H_2O$ (Syst. No. 3566) mit verd. Salzsäure (RIMINI, *G.* **26** II, 292). Durch 5-stdg. Kochen von Campherchinon mit salzsaurem Hydrazin in Eisessig (ODDO, *G.* **27** II, 118). — Weiße Blättchen (aus Benzol oder wasserhaltigem Alkohol). Schmilzt bei 222° (R.) zu intensiv gelber Flüssigkeit (A., *G.* **24** II, 48, 319). F: 217—218° (O.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol (A., *G.* **24** II, 47, 320); leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin (O.). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht der gleiche 3-Amino-campher wie aus gewöhnlichem Isonitrosocampher (O.). Wird beim Kochen mit rauchender Salzsäure (O.) oder verd. Schwefelsäure (A., *G.* **24** II, 321) in Campherchinon und Hydrazin gespalten.

$$\left[\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad|\quad C(CH_3)_2 \quad| \\ H_2C-CH\text{——}C:N- \end{array}\right]_2$$

[d-Campher]-chinon-monosemicarbazon $C_{11}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_{14}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Campherchinon, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 381). — Farblose, anscheinend rhombische Platten (aus verd. Methylalkohol). Färbt sich bei 210° gelb, schmilzt bei 228° bis 229° (Zers.) (L., C.). — Mit gelber Farbe löslich in verd. Alkalien und durch Essigsäure wieder ausfällbar (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3190).

7. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***5-Methyl-2-methoäthenyl-1-methylal-cyclohexanon-(6), Formyl-dihydrocarvon*** bezw. ***5-Methyl-2-methoäthenyl-1-methenol-cyclohexanon-(6),***

Oxymethylen-dihydrocarvon $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CO\cdot CH(CHO)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ bezw. $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CO\cdot C(:CH\cdot OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus Dihydrocarvon (S. 83), Amylformiat und Natrium in Äther (WALLACH, *B.* **28**, 33). — Flüssig. Kp_{15}: 115°.

Monosemicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{16}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylendihydrocarvon in Eisessiglösung und Semicarbazidlösung (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 124). — F: 163—165°.

2. ***1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6), „Tetramethylorcin“*** $C_{11}H_{16}O_2 = OC<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\C(CH_3)_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Orcin durch Einw. von Methyljodid und überschüssigem Alkali in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, HORNSTEIN, *M.* **27**, 786, 797). Durch Behandlung von Paraorsellinsäure (Syst. No. 1106) mit Methyljodid und überschüssigem Alkali in methylalkoholischer (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 887, 911) oder besser äthylalkoholischer (HE., W., HO., *M.* **27**, 786) Lösung. — Nadeln (aus verd. Alkohol), säulenartige Prismen (aus Benzol). F: 63°; Kp_{17}: 128°; leicht löslich in Benzol (HE., W., HO.). Unlöslich in Alkalien (HE., W., K.; HE., W., HO.).

3. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methylal-cyclopenten-(1)-on-(5), Formylisothujon*** bezw. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methenol-cyclopenten-(1)-on-(5), Oxymethylen-isothujon*** $C_{11}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2CH\cdot HC-C(CH_3)\\OHC\cdot HC-CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{smallmatrix}(CH_3)_2CH\cdot HC-C(CH_3)\\HO\cdot CH:C-CO\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus Isothujon (S. 88—89), Amylformiat und Natrium in Äther (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 126). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{18}: 128—132°.

Monosemicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{16}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylenisothujon und Semicarbazid in Eisessiglösung (W., ST., *A.* **329**, 126). F: 204—205°.

4. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-methylal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Formylthujon*** bezw. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-methenol-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Oxymethylen-thujon*** $C_{11}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix}OC\cdot CH(CHO)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\\CH_3\cdot HC-CH-CH_2\end{smallmatrix}$ bezw. $\begin{smallmatrix}OC\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\\CH_3\cdot HC-CH-CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Thujon (S. 92), Isoamylformiat und Natrium in Äther (WALLACH, *B.* **28**, 33). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann erst gegen 40°. Kp_{16}: 115—118°.

Monosemicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{16}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylenthujon und Semicarbazid in Eisessiglösung (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 125). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 179—181°.

5. ***4-Methyl-1-methoäthyl-3-methylal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), Formyl-β-dihydroumbellulon*** bezw. ***4-Methyl-1-methoäthyl-3-methenol-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), Oxymethylen-β-dihydroumbellulon*** $C_{11}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix}OHC\cdot HC-CO-C\cdot CH(CH_3)_2\\CH_3\cdot HC-CH-CH_2\end{smallmatrix}$ bezw. $\begin{smallmatrix}HO\cdot CH:C-CO-C\cdot CH(CH_3)_2\\CH_3\cdot HC-CH-CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus linksdrehendem β-Dihydroumbellulon (S. 92) durch Einw. von Natrium und Isoamylformiat in Äther bei 0° (SEMMLER, *B.* **40**, 5020). — Kp_{10}: 105—107°. D^{18}: 1,001. n_D: 1,49097. Gibt mit $FeCl_3$ eine violettrote Farbenreaktion. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ rechtsdrehende Homotanacetondicarbonsäure $H_2C<\begin{smallmatrix}C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2\\CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$.

6. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Formylcampher, Campheryl-(3)-formaldehyd, „Campheraldehyd“*** bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Oxymethylen-campher***

bezw. ***1.7.7-Trimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)*** $C_{11}H_{16}O_2$ =

```
H2C—C(CH3)—CO            H2C—C(CH3)—CO             H2C—C(CH3)—C·OH
 |   C(CH3)2 |    bezw.   |   C(CH3)2 |     bezw.   |   C(CH3)2 ||
H2C—CH———CH·CHO          H2C—CH———C:CH·OH          H2C—CH———C·CHO
```

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. Zur Konstitution vgl.: CLAISEN, *A.* **281**, 309; BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 314; BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 32; FEDERLIN, *A.* **356**, 257; POPE, READ, *Soc.* **95**, 175.

B. Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Campher und Ameisensäureäthyl- oder -amylester in Äther oder durch Einw. von Ameisensäureäthylester auf Natriumcampher in Toluol (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 328; vgl. BI., CL., *B.* **22**, 533). Aus Campher und Ameisensäureamyl- oder -äthylester in Gegenwart von trocknem Natriumamylat (BI., CL., SI.). Beim Kochen von α-Chlor-campher (S. 117) in Xylol oder von α-Brom-campher (S. 120) in Benzol, Toluol oder Xylol mit „aktiviertem" Natriummethylat (BRÜHL, *B.* **37**, 2074). Neben anderen Produkten aus α-Brom-campher und Ameisensäureamylester mit Magnesium in Äther (MALMGREN, *B.* **36**, 2635). Neben anderen Produkten durch Einw. von „aktiviertem" Natriummethylat auf α.α'-Dibrom-campher (S. 125) in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol (BRÜ., *B.* **37**, 2072). Neben als Hauptprodukt entstehendem Campher durch Einw. von „aktiviertem" Natriummethylat auf α-Jod-campher (S. 127) oder α.α'-Dijod-campher (S. 128) in heißem Xylol (BRÜ., *B.* **37**, 2167). Neben anderen Produkten durch Einw. von Magnesium auf ein Gemisch von 3-Brom-3-formyl-campher (S. 595) und Essigester in Äther (BRÜ., *B.* **37**, 759). Beim Kochen einer äther. Lösung von 3-Jod-3-formyl-campher (S. 595) mit Magnesium unter gleichzeitigem Einleiten von trocknem Kohlendioxyd (BRÜ., *B.* **36**, 4286). — *Darst.* Man preßt 31 g Natrium in 50 ccm reinen Äther, gibt eine Lösung von 200 g Campher in 750 ccm reinem Äther zu und versetzt unter Kühlung mit Kältemischung und Rühren (vgl. BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 62) mit 175 g Amylformiat im Lauf von 1 bis 2 Stdn.; nach 12-stdg. Stehen schüttelt man mit 1 Liter Eiswasser, befreit die wäßr. Schicht durch mehrmaliges Ausäthern von Campher und Borneol, dann durch Lufteinleiten von gelöstem Äther, fällt bei ca. 0° mit verd. Essigsäure und reinigt den ausgeschiedenen Oxymethylencampher durch Destillation mit Wasserdampf (BI., CL., SI., *A.* **281**, 331; Höchster Farbw., D. R. P. 49165; *Frdl.* **2**, 547; vgl. auch WEIMANN, *A. ch.* [8] **10**, 380).

Weiße Blättchen (aus 30%iger Essigsäure), Schuppen (aus Alkohol), kleine Prismen (aus Petroläther). Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, beim Kochen mit Wasser tritt ein schwacher campherartiger, etwas zum Nießen reizender Geruch auf (BI., CL., SI., *A.* **281**, 334). F: 80—81° (BI., CL., SI.), 81—82° (WEIMANN, *A. ch.* [8] **10**, 383). Sintert bei ca. 80°, ist bei ca. 85° völlig geschmolzen (BRÜ., *B.* **37**, 2074). Kp: 251°; Kp_{28}: 138° (BI., CL., SI.); Kp_{11}: 105° (BRÜ., *B.* **37**, 762). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (BI., CL., SI.). Kaum löslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser; mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol, Eisessig (BI., CL., SI.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 41. Brechung und Dispersion in Chloroform und Methylalkohol: BRÜ., *Ph. Ch.* **34**, 32. Zeigt Mutarotation in Alkohol: Anfangsdrehung $[\alpha]_D$: +201,8°, Enddrehung nach 24 Stdn. $[\alpha]_D$: +186° (0,1976 g in 25 ccm); in Benzol: Anfangsdrehung $[\alpha]_D$: +169,5°, Enddrehung nach 20 Tagen $[\alpha]_D$: +80,8° (0,1563 g in 25 ccm) (POPE, READ, *Soc.* **95**, 176). $[\alpha]_D$: +183° (in Alkohol) (HALLER, *C. r.* **136**, 1223). Ultraviolett-Absorption: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 782. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 954; *Ph. Ch.* **23**, 310.

Oxymethylencampher reagiert in wäßr.-alkoh. Lösung sauer und ist leicht und farblos löslich in verd. Alkalilaugen und wäßr. Ammoniak; löst sich in Alkalicarbonatlösungen, nicht unbeträchtlich auch in Dicarbonatlösungen und wird aus der alkal. Lösung durch CO_2 nur teilweise und langsam gefällt (BI., CL., SI., *A.* **281**, 323, 334, 337). Ist in wäßr.-alkoh. Lösung mit n-Alkalilauge und Phenolphthalein scharf titrierbar und wird der äther. Lösung durch wäßr. Alkali vollständig entzogen (BRÜ., *B.* **37**, 763). Mit ferrisalzfreiem Ferrosulfat bleibt die alkoh. Lösung des Oxymethylencamphers farblos, mit Ferrichloridlösung gibt sie eine intensive rotviolette, bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ in Blauviolett, Blau und schließlich Dunkelgrün übergehende Färbung (BI., CL., SI., *A.* **281**, 336), welche auf Zusatz von Natriumacetat in Rubinrot umschlägt (BRÜ., *B.* **37**, 765). Reaktion mit $FeCl_3$ in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform: FEDERLIN, *A.* **356**, 257. Oxymethylencampher färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Eisenoxydbeize violett (WERNER, *B.* **41**, 1067).

Beim Erwärmen mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Camphersäure (Syst. No. 965), beim Stehen mit Chromsäure und kaltem Eisessig Campherchinon (S. 581) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 345). Durch Reduktion mit Natrium und siedendem absol. Alkohol erhält man neben anderen Produkten ein Gemisch von „cis-" und „trans"-3-Methylol-camphanol-(2) („Camphylglykol") (Bd. VI, S. 755—756) (Höchster Farbw., D. R. P. 123909; *C.* **1901** II, 796; BREDT,

SANDKUHL, *A.* **366**, 63). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in CCl_4 entsteht nach Bildung eines unbeständigen Additionsprodukts 3-Brom-3-formyl-campher (ASCHAN, BRÜHL, *B.* **27**, 2402). Bei der Einw. von Brom auf Oxymethylencampher in wäßr.-alkal. Lösung entsteht α-Bromcampher (BI., CL., SI., *A.* **281**, 345); säuert man aber eine Lösung von 180 g Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. 8%iger Natronlauge durch Zusatz von noch etwas Oxymethylencampher schwach an, fügt 800 ccm Alkohol zu und läßt unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in 50%igem Alkohol zufließen, so erhält man 3-Brom-3-formyl-campher (BRÜ., *B.* **37**, 2175). Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf Oxymethylencampher in CCl_4 ergibt ein öliges, in Kältemischung teilweise zu orangeroter Krystallmasse erstarrendes, an der Luft unter Entwicklung von Brom und HBr zerfließendes Produkt (ASCHAN, BRÜ., *B.* **27**, 2403). Jod wirkt auf das Natriumsalz in wäßr.-alkoholischer, durch Zusatz von etwas überschüssigem Oxymethylencampher schwach sauer gemachter Lösung unter Bildung von 3-Jod-3-formyl-campher ein; in alkoh.-alkal. Lösung entsteht α.α'-Dijodcampher (BRÜ., *B.* **37**, 2163, 2165). Behandelt man Oxymethylencampher mit PCl_3 oder PBr_3 und das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man α-Chlormethylen-campher (S. 163) bezw. α-Brommethylen-campher (S. 164) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 361); daneben entsteht eine Phosphinsäure $C_{11}H_{17}O_4P$ (Syst. No. 2295) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 363; MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1296). Aus der Lösung des Oxymethylencamphers in Äther (BI., CL., SI., *A.* **281**, 338) oder in Benzol (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 248) scheidet sich beim Einleiten von NH_3 das Ammoniumsalz ab; mit konz. wäßr. Ammoniak erhält man bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäß 3-Aminomethylen-campher (S. 594) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 355). Die Lösung von Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge liefert mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Wasser in der Kälte das Hydroxylaminoderivat $C_{11}H_{17}O_2N$ (S. 594), während bei allmählichem Zusatz der Hydroxylaminsalzlösung in der Wärme 3-Cyan-campher gebildet wird; letzterer entsteht auch durch kurzes Kochen der Lösung in Eisessig mit salzsaurem Hydroxylamin (BI., CL., SI., *A.* **281**, 348). Mit $NaHSO_3$ liefert Oxymethylencampher eine feste, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung (BI., CL., SI., *A.* **281**, 337). Oxymethylencampher ist ziemlich leicht löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe, die beim Erhitzen unter Entwicklung von SO_2 dunkel wird (BI., CL., SI., *A.* **281**, 336). Die Lösung von Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. wäßr. Natronlauge ist gegen längeres Kochen beständig; beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr erfolgt teilweise Spaltung in Campher und Natriumformiat (BI., CL., SI., *A.* **281**, 345).

Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf Lösungen von Oxymethylencampher in Alkoholen oder durch Einw. von Alkyljodiden auf Lösungen von Oxymethylencampher in alkoh. Natriumäthylat erhält man die α-Alkoxymethylen-campher (Syst. No. 741) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 366). Das feste Kaliumsalz des Oxymethylencamphers gibt beim Erwärmen mit α-Chlormethylen-campher das Anhydrid des Oxymethylen-camphers $C_{22}H_{30}O_3$ (Syst. No. 741) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 364). Oxymethylencampher liefert mit Benzoylchlorid beim Erhitzen auf ca. 150° oder beim Schütteln in überschüssiger wäßr. Natronlauge das bei 119—120° schmelzende Benzoat des Oxymethylencamphers (Syst. No. 905), in äther. Lösung mit 1 Mol.-Gew. trocknem Natriumäthylat und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid unterhalb —15° das bei 91—92° schmelzende Benzoat des Oxymethylencamphers (Syst. No. 905) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 372). Cyanwasserstoff wird von Oxymethylencampher addiert unter Bildung des Cyanhydrins $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\CH\cdot CH(OH)\cdot CN\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 1398) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 387). Bringt man das aus 36 g Oxymethylencampher und 4,5 g Natrium in heißem Toluol dargestellte Natriumsalz mit Estern der α-Brom-essigsäure oder α-Brom-propionsäure in Reaktion, so erhält man Ester des Typus $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\C:CH\cdot O\cdot CH(R)\cdot CO_2\cdot R'\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 741) (WEIMANN, *A. ch.* [8] **10**, 383). Mit Anilin reagiert Oxymethylencampher unter Bildung von 3-[Anilinomethylen]-campher (Syst. No. 1604 (BI., CL. SI., *A.* **281**, 357). Durch 30-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in wenig Äther auf 100° im geschlossenen Rohr entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N$ (s. bei Phenylisocyanat, Syst. No. 1640) (MICHAEL, *B.* **38**, 46). Phenylhydrazin liefert in warmem Eisessig das Phenylpyrazolderivat $C_{17}H_{20}N_2$ (Syst. No. 3470) (BI., CL., SI., *A.* **281**, 352). Benzoldiazoniumchlorid wirkt auf eine Lösung von Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge unter Bildung von Campherchinon-phenylhydrazon-(3) (Syst. No. 1968) ein (BI., CL., SI., *A.* **281**, 347). Die Reaktion zwischen Oxymethylencampher und Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu der Verbindung $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot O\\|\qquad\quad |\\C\!=\!\!=\!\!=\!CH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2365) (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 372).

Oxymethylencampher zeigt im tierischen Organismus keine Campherwirkung. Nach Eingabe großer Dosen des Natriumsalzes enthält der Harn eine gepaarte Glykuronsäure

und unveränderten Oxymethylencampher (KOBERT, *B.* **37**, 2180). Das Natriumsalz wirkt schwach bactericid (LEVY, *B.* **37**, 2181).

Natriumsalz. Nadeln (BRÜ., *B.* **37**, 2074). — $Cu(C_{11}H_{15}O_2)_2 + 2C_{11}H_{16}O_2$. *B.* Aus Oxymethylencampher in Methylalkohol mit 2 Mol.-Gewichten Cupriacetat in konz. wäßr. Lösung (BI., CL., SI., *A.* **281**, 339). Zeisiggrüne Nädelchen (aus Ligroin). F: 126°. — $Cu(C_{11}H_{15}O_2)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Oxymethylencampher in 2 Mol.-Gew. n-Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. $CuSO_4$ (BI., CL., SI., *A.* **281**, 340). Dunkelolivgrüne Nädelchen. F: 166—167° (BRÜ., *B.* **37**, 764, 2074). — $Ca(C_{11}H_{15}O_2)_2$. Nädelchen (BRÜ., *B.* **37**, 2074). — $Fe(C_{11}H_{15}O_2)_3$. *B.* Aus Oxymethylencampher in Methylalkohol mit 1 Tl. $FeCl_3$ und 3 Tln. Kaliumacetat in konz. wäßr. Lösung (BI., CL., SI., *A.* **281**, 341). Violettschwarze Blättchen (aus verd. Methylalkohol) oder purpurfarbene Krystalle (aus Toluol). F: 200—205° (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 18). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Chloroform und Benzol mit dunkelrotvioletter Farbe; beständig gegen heißen Eisessig (BI., CL., SI., *A.* **281**, 342). Wird aus der Lösung in Alkohol durch Wasser gefällt; bei Zusatz von Ferrichloridlösung geht die Farbe unter Bildung wasserlöslicher Salze in Blauviolett, Blau und schließlich dunkelgrün über (BI., CL., SI., *A.* **281**, 343). Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung mit konz. wäßr. KCN entsteht Kaliumferrocyanid (BI., CL., SI., *A.* **281**, 342). Die äther. Lösung wird durch Phenylhydrazin entfärbt (H., D.).

Oxymethylen-d-campher-Derivate, die sich nur von der Enolform $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot OH\end{matrix}$ ableiten lassen s. Syst. No. 741.

3-Iminomethyl-d-campher, [d-Campheryl-(3)]-formaldimid bezw. **3-Aminomethylen-d-campher** $C_{11}H_{17}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:NH\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Oxymethylen-campher und konz. wäßr. Ammoniak bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 100° in geschlossenem Gefäß (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 355). Durch Erhitzen von α-Chlormethylen-campher (S. 163) mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° in geschlossenem Gefäß (B., C., S.). — Farblose Blättchen (aus Chloroform mit Petroläther). F: 164—165°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, mäßig in siedendem Wasser, kaum in Petroläther und kaltem Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelbraungrüne Färbung. — Gibt mit verd. Salzsäure zunächst eine klare Lösung, die sich rasch trübt unter Abscheidung von Oxymethylencampher und Imino-bis-methylencampher $(C_{10}H_{14}O:CH)_2NH$ (Syst. No. 1873). Letzterer entsteht auch durch kurzes Erhitzen des Aminomethylencamphers mit Oxymethylencampher auf 200—210°.

3-Methyliminomethyl-d-campher, N-Methyl-[d-campheryl-(3)]-formaldimid bezw. **3-Methylaminomethylen-d-campher, „Methylcamphoformenamin"** $C_{12}H_{19}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Entsteht unter Entwicklung von Methylamin und Kohlendioxyd, wenn man das Methylaminsalz der Methylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure (Syst. No. 1310) auf 175° erhitzt (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 249). — Krystalle (aus Essigester). F: 131°.

3-Äthyliminomethyl-d-campher, N-Äthyl-[d-campheryl-(3)]-formaldimid bezw. **3-Äthylaminomethylen-d-campher, „Äthylcamphoformenamin"** $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht unter Entwicklung von Äthylamin und Kohlendioxyd aus dem Äthylaminsalz der Äthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure bei 150° (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 288). — Platten (aus Aceton). F: 118°.

3-Oximinomethyl-d-campher, [d-Campheryl-(3)]-formaldoxim bezw. **3-[Hydroxylamino-methylen]-d-campher** $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus der Lösung von Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 348. — Farbloses, zähflüssiges Öl, das langsam krystallinisch erstarrt. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in wäßr. Ätzalkalien mit hellgelber Farbe, sehr wenig in Alkalicarbonatlösungen. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ nicht, mit $FeCl_3$ und Natriumacetat dunkelgrün. — Wird durch Acetylchlorid oder Alkalien in Cyancampher übergeführt.

Semicarbazon des 3-Formyl-d-camphers, [d-Campheryl-(3)]-formaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{11}H_{16}O(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. *B.* Aus Oxymethylencampher in Eisessig mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 129). — Krystalle (aus Eisessig). F: 217—218°. — Gibt mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure Camphanopyrazol-N-carbonsäureamid (Syst. No. 3470), während beim Kochen mit verd. Schwefelsäure das Camphanopyrazol selbst entsteht.

3-Brom-3-formyl-d-campher, [3-Brom-d-campheryl-(3)]-formaldehyd $C_{11}H_{15}O_2Br = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CHO\end{matrix}$. *B.* Entsteht nach intermediärer Bildung eines unbeständigen Additionsprodukts durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Oxymethylencampher in kaltem Tetrachlorkohlenstoff (ASCHAN, BRÜHL, *B.* **27**, 2402). Durch Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in 50%igem Alkohol auf die durch Zusatz eines geringen Überschusses von Oxymethylencampher schwach angesäuerte Lösung von 180 g Oxymethylencampher in 1 Mol.-Gew. 8%iger Natronlauge und 800 ccm Alkohol unter Eiskühlung und Rühren (BR., *B.* **37**, 2175). Aus [3-Methoxymethylen-campher]-dibromid (s. u.) oder dem Bromadditionsprodukt des 3-Äthoxymethylen-camphers (Syst. No. 741) durch spontane Zersetzung (A., BR.). — Weiße Blätter (aus warmem Alkohol mit Wasser). Sintert bei 42°, schmilzt bei 44°; leicht löslich in organischen Mitteln, kaum in Wasser (A., BR.). Brechung und Dispersion in Chloroform und Methylalkohol: BR., *Ph. Ch.* **34**, 36, 44. — Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung keine Färbung (A., BR.). Wird durch Alkalien in α-Brom-campher und Formiat gespalten (A., BR.). Leicht löslich in Disulfitlösung; liefert mit Hydroxylamin ein öliges Produkt, mit Phenylhydrazin eine farblose, krystallisierende, bromfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 124—125° (A., BR.). Durch Einw. von Magnesium in siedendem Xylol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd (BR., *B.* **36**, 4287), besser durch Einw. von Magnesium und Essigester in trocknem Äther (BR., *B.* **37**, 759) entsteht Oxymethylencampher.

[3-Brom-d-campheryl-(3)]-formaldehyd-brommethylat, [3-Methoxymethylen-d-campher-]-dibromid $C_{12}H_{18}O_2Br_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CHBr\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-[Methoxymethylen]-campher (Syst. No. 741) und Brom in CCl_4 (ASCHAN, BRÜHL, *B.* **27**, 2403). — Erweicht bei 73° unter Gelbfärbung, schmilzt gegen 78°. Schwer löslich in organischen Mitteln. — Sehr unbeständig, zerfällt beim Stehen unter Bildung von 3-Brom-3-formyl-campher und Methylbromid.

3-Jod-3-formyl-d-campher, [3-Jod-d-campheryl-(3)]-formaldehyd $C_{11}H_{15}O_2I = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CI\cdot CHO\end{matrix}$. *B.* und *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 18 g Oxymethylencampher in 100 ccm n-Natronlauge 300 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und dann noch so viel Oxymethylencampher, daß die rote Lösung eben entfärbt ist, stellt in Eis und läßt unter Rühren kaltgesättigte alkoh. Jodlösung bis zur Gelbfärbung einfließen; dann entfärbt man mit 1 Tropfen Natronlauge, gibt Eiswasser zu, filtriert rasch und reinigt den abgepreßten Niederschlag durch Lösen in Eisessig und Fällen mit kaltem Wasser (BRÜHL, *B.* **37**, 2163). Gelblichweiße geruchlose Blätter (aus Eisessig + Wasser). F: 67° bis 68° (BR., *B.* **36**, 4286; **37**, 2164). — Im Dunkeln einige Tage unzersetzt haltbar, zersetzt sich in warmer Luft und am Licht unter Jodabscheidung; die Lösungen, namentlich in Alkohol und Aceton, sind wenig beständig (BR., *B.* **37**, 2164). Löslich in konz. Salzsäure mit rötlichgelber Farbe, wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt (BR., *B.* **37**, 2164). Durch Kochen mit 2½—5%igem methylalkoholischem Natriummethylat oder durch kurzes Kochen der methylalkoholischen Lösung mit der berechneten Menge 50%iger Kalilauge entsteht α-Jod-campher, während durch 12%iges Natriummethylat im wesentlichen Reduktion zu Campher erfolgt (BR., *B.* **37**, 2168). Mit Alkali und Jod oder Hypojodit liefert die alkoh. Lösung α.α'-Dijod-campher (BR., *B.* **37**, 2158, 2165). Durch Einw. von Magnesium auf die äther. Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd entsteht Oxymethylencampher (BR., *B.* **36**, 4286).

7. ***Carbofenchonon*** (früher als Oxycarbofenchonon bezeichnet) $C_{11}H_{16}O_2$. *B.* Durch Destillation des Bleisalzes der (stereoisomeren) α und β-Fenchocarbonsäuren der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1054) (WALLACH, *A.* **300**, 300). — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 96°; Kp: 273—274° (WA., *A.* **300**, 301). — Geht beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in eine Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (F: 172—173°) über (WA., *A.* **315**, 303). Wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub zu einem Alkohol $C_{11}H_{18}O_2$

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CO_2H\\ |\quad\quad CH_2\quad\quad |\\ H_2C-CH——C(CH_3)_2\end{matrix}$$

(Syst. No. 740), durch Natrium in amylalkoholischer Lösung weitergehend reduziert (WA., v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 277). Gibt bei Einw. von NH_3 mehrere, durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennbare Körper (WA., v. WE., *A.* **315**, 276). Bei der Einw. von überschüssiger verd. Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht β-Fenchocarbonsäure (WA., *A.* **300**, 303). — Riecht schwach campherartig (WA., *A.* **300**, 301).

Monoxim $C_{11}H_{17}O_2N = C_{11}H_{16}O(:N\cdot OH)$. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 108—109° (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 276). — Gibt beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base vom Schmelzpunkt 74° (WA., *A.* **300**, 301). Regeneriert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Carbofenchonon (WA., v. WE.).

Dioxim $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_{11}H_{16}(:N\cdot OH)_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 198—199° (WA., v. WESTPHALEN, *C.* **1899** II, 1052; *A.* **315**, 276). — Regeneriert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Carbofenchonon (WA., v. WE., *A.* **315**, 276).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***1.1.3-Triäthyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6)*** bezw. ***1.1.3-Triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6)*** $C_{12}H_{18}O_2 = HC{<}{CH(C_2H_5)\cdot CO \atop CH \text{———} CO}{>}C(C_2H_5)_2$ bezw. $HC{<}{C(C_2H_5):C(OH) \atop CH \text{———} CO}{>}C(C_2H_5)_2$, ***„Triäthylresorcin"***. *B.* Beim Erhitzen des aus Resorcin, C_2H_5I und alkoh. Kali entstehenden „Triäthylresorcinäthyläthers" (Syst. No. 741) mit Salzsäure (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185°. Leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Äther. Leicht löslich in Alkalien.

„Triäthylresorcinäthyläther" $C_{14}H_{22}O_2 = O:C_6H_2(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_2H_5$ und **„Triäthylresorcinacetat"** $C_{14}H_{20}O_3 = O:C_6H_2(C_2H_5)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ s. bei 1.1.3-Triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6), Syst. No. 741.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-äthylon-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Methyl-[campheryl-(3)]-keton, 3-Acetyl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-äthyliden]-campher***

$$C_{12}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad|\quad\;\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad|\quad\;\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{——}C:C(OH)\cdot CH_3 \end{array}$$

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. Zur Konstitution vgl. BRÜHL, *B.* **37**, 762. — *B.* Wird in geringer Menge bei der Einw. von Essigsäurealkylestern, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Natriumcampher gebildet (BR., *B.* **37**, 746). Durch Erwärmen von α-Brom- oder α-Jod-campher in Äther, weniger gut in Xylol, mit 1 Mol.-Gew. Essigester und 1 At.-Gew. Zinkstaub (BR., *B.* **37**, 755). Aus α-Brom-campher mit Magnesium und überschüssigem Essigsäureäthylester, wobei man die Reaktion durch Erwärmen oder durch Zusatz von etwas Jod einleitet (BR., *B.* **37**, 751). Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther entstehenden Produkt mit Acetaldehyd (MALMGREN, *B.* **36**, 2627), Essigsäureäthylester (M., *B.* **36**, 2635), in geringer Menge auch mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (M., *B.* **36**, 2640; vgl. BR., *B.* **37**, 750). Neben anderen Produkten durch Einw. von Magnesium und Essigester auf α.α'-Dibrom- oder α.α'-Dijod-campher in Äther (BR., *B.* **37**, 757). Entsteht ferner neben anderen Produkten, wenn man 3-Brom- oder 3-Jod-campher-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 1285) in Äther mit Magnesium, dann mit Acetylchlorid behandelt und das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Salzsäure zersetzt (BR., *B.* **36**, 4279). — Frisch destilliert farbloses, an der Luft rasch gelb werdendes, pfefferminzartig riechendes Öl. $Kp_{11,2}$: 118—118,5°; $Kp_{15,5}$: 127—128° (BR., *B.* 37, 762). $D_4^{18,95}$: 1,0314; $n_\alpha^{18,95}$: 1,49051; $n_D^{18,95}$: 1,49387; $n_\gamma^{18,95}$: 1,51020 (BR., *B.* **37**, 766). Acetylcampher reagiert in wäßr.-alkoh. Lösung sauer, doch ist die Acidität geringer als die des Oxymethylencamphers; leicht löslich in verd. Natronlauge, wird aus dieser Lösung durch CO_2 zum Teil gefällt; wird der äther. Lösung durch Natronlauge vollständig entzogen (BR., *B.* **37**, 763). Gibt in alkoh. Lösung mit alkoh. Ferrichlorid eine purpurrote, bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ über Violett in Indigoblau übergehende, auf Zusatz von Natriumacetat wieder in Rot umschlagende Färbung (BR., *B.* **37**, 765). — Ist unter Abschluß von Licht und Luft haltbar (BR., *B.* **37**, 762). Entfärbt in wäßr.-alkoh. Lösung Bromwasser sofort, Permanganatlösung etwas langsamer (BR., *B.* **37**, 765). Scheidet bei mehrtägigem Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak Krystalle der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}ON$ aus (M., *B.* **36**, 2638). Gibt mit Hydroxylamin das Monoxim (S. 597) (M., *B.* **36**, 2637). — Physiologische Wirkung: GOTTLIEB, *B.* **37**, 2181. — $Cu(C_{12}H_{17}O_2)_2$. Dunkelgrüne, stark pleochroitische Tafeln (aus Petroläther) (M., *B.* **36**, 2637). F: 201—202° (BR., *B.* **37**, 764), 200°

(FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 372). Leicht löslich in organischen Mitteln außer in kaltem Petroläther (BR., *B.* **37**, 764). — Bariumsalz. Weiß, krystallinisch (M., *B.* **36**, 2637).

3-[α-Imino-äthyl]-d-campher, Methyl-[d-campheryl-(3)]-ketimid $C_{12}H_{19}ON$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:NH)\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf α-Cyan-d-campher in Äther (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 370). — Prismen (aus Petroläther). F: 126°. $[\alpha]_D$: +263,2° (0,2659 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch verd. Salzsäure unter Bildung von Acetylcampher hydrolysiert. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln: F: 143°.

Monoxim des 3-Acetyl-d-camphers $C_{12}H_{19}O_2N = C_{12}H_{18}O(:N\cdot OH)$. *B.* Aus Acetylcampher mit salzsaurem Hydroxylamin in stark alkal. Lösung (MALMGREN, *B.* **36**, 2637). — Nadeln. F: 164°. — Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Farbenreaktion.

9. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6)*** bezw. ***4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH(C_2H_5)\cdot CO\\ CH\text{———}CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(C_2H_5):C(OH)\\ CH\text{———}CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$, ***„Triäthylorcin"***. *B.* Durch Kochen des aus Orcin, C_2H_5I und alkoh. Kali entstehenden „Triäthylorcinäthyläthers" (Syst. No. 741) mit Salzsäure (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°. Leicht löslich in Alkohol.

„Triäthylorcinäthyläther" $C_{15}H_{24}O_2 = O:C_6H(CH_3)(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_2H_5$ und **„Triäthylorcinacetat"** $C_{15}H_{22}O_3 = O:C_6H(CH_3)(C_2H_5)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ s. bei 4-Methyl-1.1.3-triäthylcyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6), Syst. No. 741.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[propylon-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Äthyl-[campheryl-(3)]-keton, 3-Propionyl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-propyliden]-campher***

$$C_{13}H_{20}O_2 = \begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH\text{——}C:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3\end{matrix}$$

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. Zur Konstitution vgl. BRÜHL, *B.* **37**, 761. — *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther entstehenden Produkt mit Propionsäureester (MALMGREN, *B.* **36**, 2638). — Farblose, an der Luft rasch gelblich werdende Flüssigkeit von schwachem, an Menthol erinnerndem Geruch. Kp_{11}: 129° (BR., *B.* **37**, 762), 138,5° (M.). $D_4^{18,1}$: 1,0187; $n_\alpha^{18,1}$: 1,48729; $n_D^{18,1}$: 1,49051; $n_\gamma^{18,1}$: 1,50569 (BR., *B.* **37**, 766). Reagiert schwächer sauer als Acetylcampher, läßt sich aber der äther. Lösung durch 8%ige Natronlauge entziehen (BR., *B.* **37**, 764). Ferrichlorid gibt mit der alkoh. Lösung eine rote, dann violette, schließlich tiefblaue Färbung (M.), die bei Zusatz von Natriumacetat wieder rot wird (BR., *B.* **37**, 765). — Geht beim Stehen allmählich in eine teigige Masse über, die keine Eisenchloridreaktion mehr gibt (M.). — Physiologische Wirkung: GOTTLIEB, *B.* **37**, 2181. — $Cu(C_{13}H_{19}O_2)_2$. Dunkelgrünes dickes Öl, das langsam Krystalle abscheidet (M.).

3. ***1.7.7-Trimethyl-2-[propylon-(2²)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(3), 2-[Propylon-(2²)]-camphanon-(3)*** $C_{13}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen von 2-Methyl-camphenpyrrol $C_{13}H_{19}N$ (Syst. No. 3065) mit verd. Schwefelsäure (1:5) (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3059). — Campherartig riechendes Öl. Kp: 290—291° (korr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{22}: 1,029. n_D^{22}: 1,485.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH\text{——}CO\end{matrix}$$

Imid $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3\\ CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-[Propylon-(2²)]-camphanon-(3) (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* **34**, 3060). — Stäbchen (aus Äther). F: 151°. Sublimiert in wolligen Nadeln. — Zerfällt beim Kochen der wäßr. oder alkoh. Lösung in Propylon-camphanon und Ammoniak.

Disemicarbazon $C_{15}H_{26}O_2N_6 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3\\ C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 2-[Propylon-(2²)]-camphanon-(3) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (D., H., *B.* **34**, 3060). — Mikrokrystallines Pulver (aus Essigsäure). F: 215°.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_2$.

1. ***3.3'-Dioxo-1.1'-dimethyl-dicyclohexyl-(1.1')*** $C_{14}H_{22}O_2$ = $[H_2C<^{CH_2\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}>C(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Reduzieren von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Natriumamalgam in saurer alkoh. Lösung oder mit Aluminiumamalgam in äther. Lösung (HARRIES, KAISER, *B.* **31**, 1806). — Weiße Nadeln oder Prismen. F: 160—161° (H., K., *B.* **31**, 1806). 1 g löst sich in 6,7 ccm siedendem Alkohol (H., K., *B.* **32**, 1322). — Das in Alkohol lösliche Semicarbazon schmilzt bei ca. 248—250° (H., K., *B.* **32**, 1322).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[butylon-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Propyl-[campheryl-(3)]-keton, 3-Butyryl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-butyliden]-campher*** $C_{14}H_{22}O_2$ =

```
H2C—C(CH3)—CO                          H2C—C(CH3)—CO
 |    C(CH3)2  |          bezw.          |    C(CH3)2  |
H2C—CH ——— CH·CO·CH2·CH2·CH3            H2C—CH ——— C:C(OH)·CH2·CH2·CH3
```

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — *B.* Durch Einw. von Buttersäureester auf das Reaktionsprodukt aus α-Brom-campher und Magnesium in Äther, neben harzigen Produkten (MALMGREN, *B.* **36**, 2639). — Öl. Kp_{12}: 146° (M.); $Kp_{11,2}$: 132—133°; $D_4^{17,35}$: 1,0161; $n_\alpha^{17,35}$: 1,48900; $n_D^{17,35}$: 1,49233; $n_\gamma^{17,35}$: 1,50844 (BRÜHL, *B.* **37**, 762, 766). Flüchtig mit Wasserdampf (M.). Wird der äther. Lösung durch verd. Natronlauge nur schwer entzogen (M.; B.). Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine purpurrote Färbung, die bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ durch Violett in Indigoblau übergeht (M.; B.). — Entfärbt Bromwasser sofort, $KMnO_4$ nach einigen Sekunden (B.).

11. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O_2$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3³-metho-butylon-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Isobutyl-[campheryl-(3)]-keton, 3-Isovaleryl-campher*** bezw. ***3-[α-Oxy-isoamyliden]-campher*** $C_{15}H_{24}O_2$ =

```
H2C—C(CH3)—CO                          H2C—C(CH3)—CO
 |    C(CH3)2  |          bezw.          |    C(CH3)2  |
H2C—CH ——— CH·CO·CH2·CH(CH3)2           H2C—CH ——— C:C(OH)·CH2·CH(CH3)2
```

Sterisch dem d-Campher entsprechende Form. — Flüssig. Kp_{11}: 141—148°; $D_4^{18,6}$: 0,9925; $n_\alpha^{18,6}$: 1,48712; $n_D^{18,6}$: 1,49063; $n_\gamma^{18,6}$: 1,50785 (BRÜHL, *B.* **37**, 761, 766). Wird der äther. Lösung durch 50%ige Natronlauge nur in geringer Menge entzogen. — Entfärbt Bromwasser sofort, $KMnO_4$ nach einigen Sekunden. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine purpurrote Färbung, die auf weiteren Zusatz von $FeCl_3$ über Violett in Indigoblau übergeht.

2. ***Dioxo-Verbindung*** $C_{15}H_{24}O_2$ ***aus Cedren.*** *B.* Neben Cedrenglykol (Bd. VI, S. 758) bei der Oxydation von Cedren (Bd. V, S. 460) in wäßr. Aceton mit $KMnO_4$ (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3523). Bei Einw. von Ozon auf Cedren bei Gegenwart von Wasser (S., H., *B.* **40**, 3525). — Kp_{10}: 165°. D^{15}: 1,055.

Disemicarbazon $C_{17}H_{30}O_2N_6 = C_{15}H_{24}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. F: 234° (S., H.).

12. 5.5'-Dioxo-1.3.1'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl-(1.1') $C_{16}H_{26}O_2$ =

$[H_2C<^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CO——CH_2}>C(CH_3)-]_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natriumamalgam in saurer alkoh. Lösung oder mit Aluminiumamalgam in Äther (HARRIES, KAISER, *B.* **32**, 1322). — Prismatische Tafeln, die bei 165° erweichen und bei 175° schmelzen. — Schmelzpunkt des p-Brom-phenylhydrazons: 215—220°.

13. α.γ-Bis-[2-oxo-4-methyl-cyclohexyl]-propan $C_{17}H_{28}O_2$ =

$[CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Durch Kochen des [ausgehend von aktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) erhaltenen] Esters $[CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}>C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2]_2CH_2$ (Syst. No. 1354) mit methylalkoh. Kali (KÖTZ, KAYSER, *A.* **348**, 110).

Disemicarbazon $C_{19}H_{34}O_2N_6 = C_{17}H_{28}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. F: 107° (K., K.).

14. 3.3'-Dioxo-1.4.4.1'.4'.4'-hexamethyl-dicyclohexyl-(1.1') $C_{18}H_{30}O_2$ = $\left[(CH_3)_2C\left\langle{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\right\rangle C(CH_3)-\right]_2$.

3.3'-Dioxo-1.4.1'.4'-tetramethyl-4.4'-bis-dichlormethyl-dicyclohexyl-(1.1') $C_{18}H_{26}O_2Cl_4$ = $\left[{CH_3 \atop Cl_2HC}\!>\!C\left\langle{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\right\rangle C(CH_3)-\right]_2$. *B.* Aus Dichlor-*a.β*-pulenenon (S. 67) in Alkohol + Eisessig mit Natriumamalgam bei 0—10° (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1815). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 215° und 225°. Schwer löslich in den meisten Mitteln.

15. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{34}O_2$.

1. ***2.2'-Dioxo-4.4'-dimethyl-1.1'-diisopropyl-dicyclohexyl-(1.1')*** $C_{20}H_{34}O_2$ = $\left[CH_3\cdot HC\left\langle{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}\right\rangle C[CH(CH_3)_2]-\right]_2$. Diese Konstitution besitzt vielleicht das Dipulegon $C_{20}H_{34}O_2$, s. S. 83.

2. ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl*** $C_{20}H_{34}O_2$ = $\left[H_2C\left\langle{CO\text{———}CH(CH_3) \atop CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}\right\rangle CH-\right]_2$.

a) ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyl*** $C_{20}H_{34}O_2$ ***aus d-Carvotanaceton.*** *B.* Aus d-Carvotanaceton (S. 75) bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam (HARRIES, STIRM, *B.* **34**, 1933). — Isoliert als Phenylhydrazon.

b) Derivat eines ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-dicyclohexyls*** $C_{20}H_{34}O_2$, ***dessen sterische Beziehungen zu der Verbindung unter a) unbekannt sind.***

α-Dicarvelon-bis-hydrobromid $C_{20}H_{32}O_2Br_2$ = $\left[H_2C\left\langle{CO\text{———}CH(CH_3) \atop CH[CBr(CH_3)_2]\cdot CH_2}\right\rangle CH-\right]_2$. *B.* Aus linksdrehendem α-Dicarvelon (S. 692) und Eisessig-Bromwasserstofflösung (WALLACH, *A.* **305**, 228). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. — Geht durch Abspaltung von HBr mittels alkoh. Kalilauge in β-Dicarvelon (S. 693) über.

3. ***Dicampholyl*** $C_{20}H_{34}O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g d-Campholsäurechlorid (Syst. No. 893) mit 10 g Natrium (in Pulver) und 50 ccm Ligroin (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 331). — Citronengelbe Krystalle (aus Äther). F: 90°. Kp: 330—335° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Ligroin. — Wird von Natrium und feuchtem Äther in die Oxyoxo-Verbindung $C_{20}H_{36}O_2$ (Syst. No. 740) umgewandelt. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin.

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

In diese Reihe gehören die einfachsten *Chinone* (s. S. 4). Eine Zusammenfassung über Chinone und chinoide Verbindungen gab J. SCHMIDT in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge" von AHRENS, Bd. 11 [Stuttgart 1907], S. 359—440.

Zur Konstitution der Chinone vgl.: GRAEBE, *Z.* **1867**, 39; *A.* **146**, 1; **263**, 16; *B.* **7**, 785; FITTIG, *B.* **6**, 168; H. SALKOWSKI, *B.* **7**, 1011; SARAUW, *A.* **209**, 94; SCHEIDT, *A.* **218**, 195; NIETZKI, *B.* **16**, 2095; O. HESSE, *A.* **220**, 365; CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 461; NEF, *J. pr.* [2] **42**, 161; KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 108; BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 423; THIELE, *A.* **306**, 132; MICHAEL, *J. pr.* [2] **68**, 508; **79**, 418; HARTLEY, *Soc.* **85**, 1010; **95**, 52; POSNER, *J. pr.* [2] **80**, 270; HANTZSCH, *B.* **40**, 339; WILLSTÄTTER, FR. MÜLLER, *B.* **41**, 2585; ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 798.

Thermochemische Untersuchungen über Chinone: VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 470. Siehe auch LEMOULT, *Bl.* [3] **31**, 225.

Die *Chinon-monoxime* stehen zu Nitrosophenolen im Verhältnis der Desmotropie (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 40); s. darüber: H. GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 213; BRIDGE, *A.* **277**, 79; FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3101; VIDAL, *C.* **1905** I, 1316. — Zur Stereochemie der Chinonoxime s. KEHRMANN, *A.* **279**, 27; **303**, 1.

Bei der Bildung der Chinonoxime durch Einw. von Hydroxylamin auf Chinone zeigt sich, daß substituierende Gruppen, die zu einem Carbonyl in o-Stellung stehen, die Oximierung dieses Carbonyls verhindern bezw. erschweren. Es entsteht also z. B. aus

O:⟨ring, Cl, Cl⟩:O nicht O:⟨ring, Cl, Cl⟩:N·OH sondern HO·N:⟨ring, Cl, Cl⟩:O.

Untersuchungen und Betrachtungen über diese Verhältnisse („sterische Hinderung"): KEHRMANN, *B.* **21**, 3315; **22**, 3263; **23**, 135; **41**, 4357; *J. pr.* [2] **40**, 188, 257; **42**, 134; *A.* **303**, 4; **310**, 89.

1. Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), Benzochinon-(1.2), o-Chinon*** $C_6H_4O_2$ = $HC{<}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}{>}CO$.

o-Chinon existiert außer in der gewöhnlichen roten Form von der oben angegebenen Konstitution in einer farblosen Form, der die Formel [Formel] zukommt (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **41**, 2580).

Gewöhnliche, rote Form des o-Chinons. *B.* Eine Lösung von o-Chinon erhält man durch Einw. von Jod auf das in Chloroform suspendierte Bleisalz des Brenzcatechins (JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1458; *Am.* **26**, 21). Entsteht sehr leicht aus der farblosen Form des o-Chinons (W., M.). — *Darst.* Man schüttelt $^1/_4$ Stde. lang (vgl. W., M., *B.* **41**, 2582 Anm. 1) 2,5 g Brenzcatechin in reinem trocknem Äther (110 ccm) mit 10,5 g gefälltem Silberoxyd und ca. 8 g geglühtem Na_2SO_4 (W., PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4745). — Hellrote, durchsichtige, vier- und achteckige Tafeln oder auch hellrote Prismen. Beginnt bei 60—70° oder beim 1-tägigen Stehen, sich zu zersetzen (W., P.). Nicht flüchtig (W., P.). Unlöslich in Petroläther, löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol und Äther, sehr leicht in Aceton (W., P.). — Die wäßr. Lösung verändert sich rasch (W., P.). Die Chloroformlösung zersetzt sich beim Stehen rasch unter Abscheidung von Dioxyphenyl-oxybenzochinon $(HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_2(OH)(:O)_2$ (Syst. No. 828) (J., K.). Macht aus angesäuerter KI-Lösung sofort Jod frei (W., P.). Liefert mit SO_2 in der Kälte Brenzcatechin (J., K.; W., P.), desgl. mit Schwefelammon (J., K.). Wird in Chloroformlösung von trocknem Chlorwasserstoff in 4-Chlor-brenzcatechin, von Brom in Tetrabrombrenzcatechin übergeführt (J., K.). Gibt bei Einw. von Benzolsulfinsäure in Chloroformlösung 2.3- oder 3.4-Dioxy-diphenylsulfon (F: 153°) (Bd. VI, S. 1108) (J., K.). Liefert in Chloroformlösung mit Anilin 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) (J., K.). Gibt in Chloroform bei der Einw. von asymm. Benzoylphenylhydrazin 2-Benzoyloxy-azobenzol (MC PHERSON, LUCAS, *Am. Soc.* **31**, 283). — Geruchlos; färbt die Haut braun (W., P.).

Farblose Form des o-Chinons (Konstitution s. o.). *Darst.* Man fügt zu 1,5 g gefälltem Silberoxyd und ca. 1,5 g geglühtem Natriumsulfat, suspendiert in 7 ccm trocknem Äther, unter kräftigem Schütteln die Lösung von 0,07—0,08 g Brenzcatechin in 3 ccm wasserfreiem Äther, filtriert nach 15 Sekunden rasch durch ein Filter, auf dem etwas Natriumsulfat liegt, und vermischt das Filtrat vorsichtig mit dem gleichen Vol. Petroläther oder kühlt auf —15° bis —20° ab (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **41**, 2581). — Farblose Prismen. In Äther weniger löslich als die rote Form. — Geht schnell in die rote Form über. Verpufft bisweilen unter Ausstoßung von graubraunen Nebeln. Macht aus angesäuerter KI-Lösung sofort Jod frei. Gibt mit SO_2 Brenzcatechin. Bläut Guajactinktur.

Benzochinon-(1.2)-monoxim, o-Chinon-monoxim bezw. **o-Nitroso-phenol** $C_6H_5O_2N$ = $HO\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $ON\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Eintropfen einer heißen wäßr. Lösung von o-Nitroso-anisol (Bd. VI, S. 212) in siedende Kaliumdisulfatlösung; Ausbeute: ca. 20% der Theorie (BAEYER, KNORR, *B.* **35**, 3037). — Öl. — Natriumsalz. Rote, grün schimmernde Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. In Wasser mit dunkelrotbrauner Farbe leicht löslich; schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol. — $AgC_6H_4O_2N$. Fast schwarzer, im durchfallenden Licht dunkelblauer, feinkrystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen sowie beim Übergießen mit konz. Säuren.

Benzochinon-(1.2)-acetimid-oxim bezw. **o-Nitroso-acetanilid** $C_8H_8O_2N_2$ = $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert o-Nitro-acetanilid in schwach essigsaurer Lösung auf elektrochemischem Wege und gibt zu der erhaltenen Lösung des o-Hydroxylamino-acetanilids Natriumacetat und $CuSO_4$ oder $FeCl_3$ (BRAND, STOHR,

B. **39**, 4064). Aus Monoacetyl-o-phenylendiamin und Caroscher Säure (Leuchs, *B.* **40**, 1086). — Grüne Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther + Benzol) (L.); grüne Nadeln und Prismen, bisweilen auch Blättchen (aus Äther) (B., St.). Monoklin prismatisch (Jaeger, *Z. Kr.* **44**, 562). F: 108° (J.), 107,5° (L.), 105—106° (B., St.). D^{15}: 1,351 (J.). Löslich in den üblichen organischen Solvenzien (B., St.). — Beim Kochen mit verd. Alkoholen sowie bei Behandlung mit verd. Säuren und Alkalien in der Kälte entsteht 2.2'-Bis-acetamino-azoxybenzol (B., St.).

Benzochinon-(1.2)-dioxim, o-Chinon-dioxim $C_6H_6O_2N_2 = HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$. *B.* Zu der Lösung von 5 g „o-Dinitrosobenzol" (s. u.) in 75 ccm Alkohol setzt man eine konz. wäßr. Lösung von 7,5 g salzsaurem Hydroxylamin, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt 25 %ige Kalilauge hinzu, bis die Stickstoffentwicklung nachgelassen hat; man läßt den Alkohol z. T. verdunsten, fällt durch Wasser Phenylenfurazan $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>O$ (Syst. No. 4491) aus und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (Zincke, Schwarz, *A.* **307**, 39). Man reinigt die Verbindung durch wiederholtes Fällen aus alkoh. Lösung mit Wasser, bis sie geruchlos geworden ist (Hantzsch, Glover, *B.* **39**, 4169; **40**, 4346), oder durch Lösen in NH_3 und Fällen mit Essigsäure (Z., Sch.). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 142° (Zers.) (Z., Sch.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Benzin (Z., Sch.), schwer in Wasser mit gelber Farbe (H., G.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (H., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8\times10^{-7}$ und $1,7\times10^{-7}$ (H., G.). Leitfähigkeit in Pyridinlösung: H., Caldwell, *Ph. Ch.* **61**, 232. Löst sich in starken Säuren mit roter Farbe und bildet mit ihnen rote Salze (Z., Sch.; H., G.). Löst sich in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser mit roter Farbe zu Salzen (Z., Sch.; H., G.). Die Salze zersetzen sich in wäßr. Lösung unter Bildung von Benzofurazan (Z., Sch.; H., G.). — Gibt bei Behandlung mit verd. Salpetersäure oder Kaliumferricyanid „o-Dinitroso-benzol" (Z., Sch.). Liefert bei der Reduktion o-Phenylendiamin (Z., Sch.). Bei der Einw. von Säurechloriden wird Benzofurazan gebildet (H., G.), desgleichen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Z., Sch.). Kondensiert sich in essigsaurer Lösung mit o-Phenylendiamin zu 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) (Z., Sch.).

„o-Dinitroso-benzol" $C_6H_4O_2N_2 = \begin{matrix} HC:CH\cdot C:N\cdot O \\ HC:CH\cdot C:N\cdot O \end{matrix}$ (?) (vgl. Forster, Fierz, *Soc.* **91**, 1943)[1]. *B.* Aus o-Nitro-diazobenzolimid (Bd. V, S. 278) durch Erhitzen (in kleinen Portionen zu höchstens 10 g) auf dem Wasserbade (Noelting, Kohn, *Ch. Z.* **18**, 1095; Zincke, Schwarz, *A.* **307**, 36). Aus o-Chinon-dioxim durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung (Z., Sch.). — Weiße Nadeln (aus Alkohol, fast farblose Blätter (aus Benzin). F: 72° (Z., Sch.), 70—71° (N., K.). Flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (N., K.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform (Z., Sch.), Äther und Benzol, schwer in Wasser (N., K.). — Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zu o-Phenylendiamin (N., K.), desgleichen die Behandlung mit H_2S in alkoh.-ammoniakalischer Lösung (Z., Sch.). Die Einw. von Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Alkali führt zu o-Chinon-dioxim (Z., Sch.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure „2.3-Dinitroso-1-nitro-benzol" (S. 608) und „4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" (S. 608) (Drost, *A.* **307**, 49). Gibt bei Behandlung mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) und o-Chinon-dioxim (Z., Sch.).

[aci-o-Nitro-phenol]-methyläther $C_7H_7O_3N = O:C_6H_4:NO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitrophenol-silber und Methyljodid mit geringer Ausbeute (Hantzsch, Gorke, *B.* **39**, 1076, 1080). — Ein mit o-Nitro-anisol verunreinigtes Präparat zeigte folgende Eigenschaften: Tiefrote, gegen —5° schmelzende Masse. Ziemlich löslich in Wasser. Ist sowohl beim Aufbewahren, als auch bei der Einw. von Wasser viel beständiger als der Äthyläther des aci-2.4.6-Trinitrophenols.

4.5-Bis-isonitro-$\Delta^{1,3}$-dihydrobenzol, Diaci-o-dinitro-dihydrobenzol $C_6H_6O_4N_2 = HO_2N:C_6H_4:NO_2H$, s. Bd. V, S. 114.

o-Benzochinon-monohydrazon-N-sulfonsäure bezw. **o-Oxy-benzoldiazosulfonsäure** $C_6H_6O_4N_2S = O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. — $KC_6H_5O_4N_2S + H_2O$. *Darst.* Je 5 g o-Amino-phenol löst man in 15 g Wasser und 8 g Salzsäure (D: 1,19) und versetzt die Lösung unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit;

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Green, Rowe (*Soc.* **103**, 897; **111**, 613) und Forster, Barker (*Soc.* **103**, 1918) ist die Konstitution der o-Dinitroso-Verbindungen durch Formeln wie [Benzolring mit ankondensiertem Ring] $<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>O$ auszudrücken.

die Lösung gießt man langsam in eine durch Eis gekühlte Lösung von Kaliumsulfit und reinigt das gefällte Salz durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser (REISENEGGER, *A.* **221**, 314; vgl. SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 51). — Goldgelbe Schuppen. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure in das Kaliumsalz der N-[2-Oxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure (Syst. No. 2078) übergeführt (R.).

3.5-Dichlor-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_2ON_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2(N_2)$ s. 4.6-Dichlor-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.5-Dichlor-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_2ON_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2(N_2)$ s. 3.5-Dichlor-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2), Tetrachlor-o-chinon $C_6O_2Cl_4 = O:C_6Cl_4:O$. *B.* Man leitet Chlor in eine heiße eisessigsaure Lösung von Brenzcatechin, bis die Lösung intensiv rotgelb geworden ist (ZINCKE, *B.* **20**, 1779; Z., KÜSTER, *B.* **21**, 2724 Anm. 1). Durch Oxydation von Tetrachlorbrenzcatechin mit Salpetersäure (Z.; Z., KÜ., *B.* **21**, 2730). Aus Tetrachlorguajacol durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig (COUSIN, *C. r.* **129**, 967). Durch Oxydation des Tetrachlorveratrols mit Salpetersäure (COU.). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von Tetrachlorbrenzcatechin in 1—1,5 Tln. Alkohol allmählich unter Kühlung mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und 6 Tln. Eisessig (JACKSON, CARLETON, *Am.* **39**, 497). — Rotes Krystallpulver. F: 133° (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 7), 131—132° (Z.). — Verbindet sich mit Chlor zum Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (S. 575) (Z., KÜ., *B.* **22**, 487). Liefert beim halbstündigen Erhitzen mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200—210° im geschlossenen Rohr Hexachlorbenzol und eine Verbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester gibt (Z., KÜ., *B.* **24**, 927). Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung der Formel I („Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther") (Syst. No. 2766) gebildet (J., MC L., *Am.* **38**, 139, 174). Einw.

I. $C_6Cl_4\langle{}^{O\cdot C(:CCl)\cdot CO}_{O\cdot C(:CCl)\cdot CO}\rangle$ (Cl, Cl, Cl, Cl am Benzolkern; $O-C{=}CCl-CO$ / $O-C{=}CCl-CO$)

II. ClC=CCl–C<(O)(O)>C–CCl=CCl / ClC=CCl–C(OH)·O·(CH_3·O)C–CCl=CCl (?)

von wasserhaltigem Toluol s. S. 603. Bei der Einw. von kaltem Methylalkohol können entstehen: eine Verbindung der Formel II, der 2.6-Dimethyläther des 1.3.4-Trichlor-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5) $ClC\langle{}^{CCl\text{———}CO}_{C(O\cdot CH_3):CCl}\rangle C\langle{}^{OH}_{O\cdot CH_3}$ (Syst. No. 771), 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäure, die Verbindung der Formel III („Hexachlor-o-chinomonomethylhemiacetal-brenzcatechinäther") (Syst. No. 2766) und die Verbindung der Formel IV („Hexachlor-o-chinodimethylhemiacetal-brenzcatechinäther") (Syst. No. 2766) (J.,

III. C_6Cl_4 (Cl, Cl, Cl, Cl) $\langle{}^{O\cdot C(:CCl)\cdot CO}_{O\cdot C(:CCl)\cdot C(OH)\cdot O\cdot CH_3}$

IV. C_6Cl_4 (Cl, Cl, Cl, Cl) $\langle{}^{O\cdot C(:CCl)\cdot C(OH)\cdot O\cdot CH_3}_{O\cdot C(:CCl)\cdot C(OH)\cdot O\cdot CH_3}$

MC L., *Am.* **38**, 128). Bei der Einw. von kaltem Äthylalkohol bilden sich 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäure, die Verbindung der Formel V (vgl. J., KELLEY, *B.* **42**, 1866) und ein in Platten krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 115° (J., MC L., *Am.* **38**, 137). Bei der Einw. von kaltem Propylalkohol und von kaltem Isoamylalkohol

V. C_6Cl_4 (Cl, Cl, Cl, Cl)(·OH)—O——C(=CCl)–CO / $C_2H_5\cdot O\cdot C$(=CCl)–CO

VI. ClC=CCl–C<(O)(O)>C–CCl=CCl / ClC=CCl–C(OH)·O·[$(CH_3)_3C\cdot O$]C–CCl=CCl (?)

entstehen Chloranilsäure und 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) (J., MC L., *Am.* **38**, 137). Bei der Einw. von kaltem Isopropylalkohol entsteht Chloranilsäure (J., MC L., *Am.* **38**, 137). Die Einw. von kaltem tert. Butylalkohol liefert Chloranilsäure und eine Verbindung der Formel VI (J., MC L., *Am.* **38**, 137, 165). Bei der Einw. von kaltem Benzylalkohol entsteht eine Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_6$ (?) (S. 603) (J., MC L., *Am.* **38**, 138, 166). Durch mehrfaches Abdampfen mit Eisessig erhält man fast ausschließlich „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther", während beim Stehen mit kaltem Eisessig die Verbindung $ClC\langle{}^{CCl\cdot CO}_{CCl:CCl}\rangle C(OH)\cdot O\cdot(CH_3\cdot CO\cdot O)C\langle{}^{CO\cdot CCl}_{CCl:CCl}\rangle CCl$ (?) (S. 603) gebildet wird (J., MC L., *Am.* **38**, 139, 172). Tetrachlor-o-chinon verbindet sich leicht mit Benzol zur Verbindung

$C_6O_2Cl_4 + 3C_6H_6$ (s. u.) (COUSIN, *C. r.* **129**, 967). Gibt bei Einw. von kaltem, nicht getrocknetem Toluol die Verbindung $C_6O_2Cl_4 + C_7H_8$ (s. u.), eine Verbindung $C_{24}HO_8Cl_{13}$ (S. 604), eine Verbindung $ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CCl:CCl}{>}C(OH)\cdot O\cdot(HO)C{<}{CO\cdot CCl \atop CCl:CCl}{>}CCl$(?) (s. u.), und ein in rehfarbigen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 182—183° (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138, 168). Beim Erhitzen mit nicht getrocknetem Toluol entsteht die Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_6$ (?) (s. u.) (J., MC L., *Am.* **38**, 138, 171). Mischt man Lösungen gleicher Teile Tetrachlor-o-chinon und Tetrachlorbrenzcatechin in möglichst wenig heißem Chloroform und kühlt so schnell als möglich ab, so entsteht Oktachlor-o-chinhydron $C_{12}H_2O_4Cl_8$ (s. u.); beim Stehen des Gemisches wird der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-phenyläther des 3.5.6-Trichlor-4-oxy-benzochinons-(1.2) (Syst. No. 771) gebildet (J., CARLETON). Tetrachlor-o-chinon setzt sich mit Tetrachlorbrenzcatechin in Eisessig + Wasser zum „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther" um (J., MC L., *B.* **38**, 4103; *Am.* **37**, 7). Reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung der Additionsverbindungen des 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-benzochinons-(1.2) mit Anilin und mit Alkohol (Syst. No. 1874), ferner unter Bildung von 3-Chlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) und 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) (J., MC L., *B.* **38**, 4103; *Am.* **37**, 14).

Verbindung $C_{12}H_2O_5Cl_8 = ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CCl:CCl}{>}C(OH)\cdot O\cdot(HO)C{<}{CO\cdot CCl \atop CCl:CCl}{>}CCl$ (?) [α-Wasser-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinons-(1.2)]. *B.* Bei der Einw. von kaltem, nicht getrocknetem Toluol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2), neben anderen Produkten (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138, 169). — Nadeln (aus Benzol). F: 172° (Rotfärbung). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Löslich in Natronlauge. Wird durch konz. Mineralsäuren nicht verändert.

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit Benzol $C_6O_2Cl_4 + 3C_6H_6$. Rote Prismen. Verliert an der Luft rasch das Benzol (COUSIN, *C. r.* **129**, 967).

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit Toluol $C_6O_2Cl_4 + C_7H_8$. *B.* Bei der Einw. von kaltem, nicht getrocknetem Toluol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2), neben anderen Produkten (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138, 168). — Rote Nadeln. Verwittert schnell an der Luft.

Verbindung $C_{13}H_4O_5Cl_8$, s. Formel II auf S. 602 [β-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinons-(1.2)]. *B.* Man läßt 1 g 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit 1—2 ccm Methylalkohol 6—7 Tage lang in verschlossener Flasche stehen (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 141). — Farblose Platten. F: 157°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, Chloroform, Ligroin, sehr wenig in Methylalkohol. Wird durch Mineralsäuren und wäßr. Kalilauge nicht verändert.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_5Cl_8$, s. Formel VI auf S. 602 [β-tert.-Butylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinons-(1.2)]. *B.* Bei Einw. von kaltem tert. Butylalkohol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 137, 165). — Farblose Platten (aus Benzol + Chloroform). F: 250° (Dunkelfärbung). Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Löslich in Natronlauge und Ammoniak. Konz. Salzsäure wirkt nicht ein; konz. Salpetersäure gibt hellbraune, konz. Schwefelsäure dunkelbraune Lösung.

Oktachlor-o-chinhydron $C_{12}H_2O_4Cl_8 = C_6O_2Cl_4 + C_6H_2O_2Cl_4$ [Additionsprodukt von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) und Tetrachlorbrenzcatechin]. *B.* Man mischt Lösungen gleicher Teile 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) und Tetrachlorbrenzcatechin in möglichst wenig heißem Chloroform und kühlt möglichst schnell ab (JACKSON, CARLETON, *Am.* **39**, 497). — Glänzende schwarze Nadeln mit $^1/_2H_2O$, die leicht verwittern und dabei dunkelpurpurn werden. Färbt sich bei 70° gelb, wahrscheinlich infolge Bildung des Tetrachlor-2-oxy-phenyläthers des 3.5.6-Trichlor-4-oxy-benzochinons-(1.2). F: 160° (Rötung). Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol unter Zersetzung.

Verbindung $C_{14}H_4O_6Cl_8 = ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CCl:CCl}{>}C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot(HO)C{<}{CO\cdot CCl \atop CCl:CCl}{>}CCl$ (?) [α-Essigsäure-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinons-(1.2)]. *B.* Man läßt 10 g 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit 50 ccm Eisessig 8 Monate lang in der Kälte stehen (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 139, 173). — Nadeln (aus Eisessig). F: 250—252° (Rotfärbung). Ziemlich löslich in Äther, Aceton, Eisessig, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Verbindung $C_{12}H_2O_4Cl_6$ (?). *B.* Bei der Einw. von kaltem Benzylalkohol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138, 166). Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2) mit nicht getrocknetem Toluol (J., MC L., *Am.* **38**, 138, 171). — Citronengelbe quadratische Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt unter Rotfärbung bei 215°, wenn das Schmelzröhrchen in das erhitzte Bad getaucht wird; wird das Röhrchen mit dem Bade allmählich erwärmt, so beginnt die Substanz bei 170°

sich zu röten und schmilzt erst bei 280°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin. — Geht bei 170° in „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel I auf S. 602) (Syst. No. 2766) über. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht die Verbindung $C_6Cl_4{<}^{O}_{O}{>}C_6Cl_2(OH)_2$ (Syst. No. 2721), bei der Reduktion mit SO_2 Tetrachlorbrenzcatechin. Geht beim Kochen mit Wasser, mit sehr verd. Ammoniak und mit Essigsäureanhydrid in „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther" über.

Verbindung $C_{24}HO_8Cl_{13}$. *B.* Bei der Einw. von kaltem, nicht getrocknetem Toluol auf 3.4.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.2), neben anderen Produkten (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138, 170). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 290° (Rotfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin. Färbt sich an der Luft allmählich rötlich. Wird durch Mineralsäuren nicht verändert, von Natronlauge und Ammoniak mit roter Farbe gelöst.

3-Brom-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_3ON_2Br = O:C_6H_3Br(N_2)$ s. 3-Brom-2-diazophenol, Syst. No. 2199.

3.5-Dibrom-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_2ON_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2(N_2)$ s. 4.6-Dibrom-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.5-Dibrom-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_2ON_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2(N_2)$ s. 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2), Tetrabrom-o-chinon $C_6O_2Br_4 = O:C_6Br_4:O$. *B.* Aus Brenzcatechin mit Brom in kochendem Eisessig (ZINCKE, *B.* **20**, 1777). Bei der Oxydation von Tetrabrombrenzcatechin durch Brom, Chlor oder Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung (Z.; JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 34; J., PORTER, *Am.* **30**, 522; vgl. auch STENHOUSE, *A.* **177**, 197). Aus Tetrabromguajacol durch Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig (COUSIN, *C. r.* **129**, 968). Aus Tetrabromveratrol durch Oxydation mit Salpetersäure (C.). — *Darst.* Man versetzt eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 30 g Tetrabrombrenzcatechin in 30—35 ccm Alkohol unter starkem Schütteln mit einem Gemisch aus 8 ccm rauchender Salpetersäure und 50—60 ccm Eisessig, filtriert nach 10 Minuten das ausgeschiedene Chinon ab und fällt aus dem Filtrate weitere Mengen durch Zusatz von 500 ccm Wasser (J., FLINT, *Am.* **39**, 83). — Granatrote Prismen und Tafeln oder bei raschem Abkühlen dunkelrote, metallglänzende Blätter (aus Eisessig). F: 150—151° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin (Z.). — Tetrabrom-o-chinon gibt beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure + Brom 1.2.5.5-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) und farblose Nadeln (F: 144—146°) (J., RUSSE, *Am.* **35**, 162). Wirkt oxydierend, dabei in Tetrabrombrenzcatechin übergehend (Z.). Macht aus HBr Brom frei (Z.). Erzeugt aus Dimethylanilin in essigsaurer Lösung einen blauen Farbstoff (Z.). Wird von SO_2 zu Tetrabrombrenzcatechin reduziert (Z.). Wird von Alkalien grün gefärbt (Z., *B.* **20**, 1779). Bei der Einw. von Natronlauge auf Tetrabrom-o-chinon können Tetrabrombrenzcatechin, eine Verbindung $C_{11}H_8O_9Br_2$ (S. 608) und verschiedene andere Produkte auftreten (J., FISKE, *B.* **42**, 2636). Bei Behandlung mit nicht getrocknetem Toluol in der Kälte entsteht ein Additionsprodukt $C_6O_2Br_4 + C_7H_8$ (J., PORTER, *Am.* **31**, 107), bei längerem Stehen mit nicht getrocknetem Toluol (oder Benzol) eine Verbindung $BrC{<}^{CBr\cdot CO}_{CBr:CBr}{>}C(OH)\cdot O\cdot(HO)C{<}^{CO\cdot CBr}_{CBr:CBr}{>}CBr$ (?) (J., P., *B.* **36**, 455; *Am.* **31**, 109; vgl. J., MAC LAURIN, *Am.* **38**, 138). Beim Erhitzen mit nicht getrocknetem Toluol entsteht der 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-phenyläther des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-benzochinons-(1.2) (Syst. No. 771) (J., MAC LAURIN, *Am.* **38**, 172). Tetrabrom-o-chinon reagiert mit Methylalkohol in der Kälte unter Bildung der Verbindung $4C_6O_2Br_4 + CH_3\cdot OH$ (J., P., *Am.* **31**, 96; J., CARLTON, *Am.* **34**, 422, 425), ferner des α-Methylalkohol-Additionsproduktes $BrC{<}^{CBr\cdot CO}_{CBr:CBr}{>}C(OH)\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C{<}^{CO\cdot CBr}_{CBr:CBr}{>}CBr$ (?) (S. 605) (J., P., *Am.* **31**, 97; J., MC L., *Am.* **37**, 88) und einer geringen Menge des 2.6-Dimethyläthers des 1.3.4-Tribrom-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5) $BrC{<}^{CBr\text{———}CO}_{C(O\cdot CH_3):CBr}{>}C{<}^{OH}_{O\cdot CH_3}$ (Syst. No. 771) (J., FLINT, *Am.* **39**, 81). Mischt man heiße konz. Lösungen von Tetrabrom-o-chinon und Tetrabrombrenzcatechin in Chloroform und kühlt sofort ab, so erhält man Oktabrom-o-chinhydron $C_{12}H_2O_4Br_8 + H_2O$ (S. 607) (J., RUSSE, *Am.* **35**, 174). Erwärmt man aber diese Komponenten mit Eisessig auf dem Wasserbade, so entsteht die Verbindung der Formel I („Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther") (Syst. No. 2766) (J., KOCH, *Am.* **26**, 17, 35; vgl. J., MC L., *Am.* **37**, 91). Mit 2.4.6-Tribrom-resorcin kondensiert sich Tetrabrom-o-chinon beim Erwärmen in Eisessig zum Bis-[2.4.6-tribrom-3-oxy-phenyl-

I. (Strukturformel: Benzolring mit 4 Br, über zwei O an C=CBr·CO / C=CBr·CO gebunden)

äther] des 3.6-Dibrom-4.5-dioxy-benzochinons-(1.2) (Syst. No. 798) (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 19, 41). Behandelt man Tetrabrom-o-chinon mit Aceton, so erhält man „Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel I), die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2721) und den 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxy-phenyläther des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-benzochinons-(1.2) (Syst. No. 771) (J., RUSSE, *B.* **38**, 419; *Am.* **35**, 155; vgl. J., MAC LAURIN, *Am.* **37**, 91, 96). Mit Acetophenon gibt Tetrabrom-o-chinon bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ein Additionsprodukt $C_6O_2Br_4 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$; bei wochenlangem Stehen bilden sich dieselben drei Reaktionsprodukte wie bei der Einw. von Aceton (J., PORTER, *Am.* **31**, 117; J., RUSSE, *Am.* **35**, 170). Bei der Einw. von Eisessig auf Tetrabrom-o-chinon in der Kälte entsteht eine Verbindung $2C_6O_2Br_4 + 3C_2H_4O_2$ (S. 608) (J., RUSSE, *Am.* **35**, 161). Beim Abdampfen der Lösung von Tetrabrom-o-chinon in Eisessig erhielten J., KOCH (*Am.* **26**, 42) eine Verbindung $C_{14}H_2O_5Br_8$ (S. 608), J., RUSSE (*Am.* **35**, 160, 178) eine Verbindung $(O:)_2C_6Br_3 \cdot O \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot C_6Br_4 \cdot O \cdot C_6Br_3(:O)_2$ (Syst. No. 771). Tetrabrom-o-chinon reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung unter Bildung der Additionsprodukte des 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-benzochinons-(1.2) mit Anilin und mit Alkohol (Syst. No. 1874), unter Bildung von 3-Brom-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) und 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (Syst. No. 1874) (J., P., *B.* **35**, 3851; *Am.* **30**, 518). Gibt beim Erwärmen mit O-Benzyl-hydroxylamin in verd. Alkohol [O-Benzyl-hydroxylamino]-tribrom-benzochinon-(1.2) (Syst. No. 1938) (HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4170; **40**, 4347).

II. (Br, Br, Br, Br, O, O, OH, OH — Strukturformel)

Verbindung $C_{12}H_2O_5Br_8 = BrC{<}{CBr \cdot CO \atop CBr:CBr}{>}C(OH) \cdot O \cdot (HO)C{<}{CO \cdot CBr \atop CBr:CBr}{>}CBr$ (?) [α-Wasser-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. *B.* Bei längerem Stehen von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit feuchtem Toluol oder Benzol in der Kälte (JACKSON, PORTER, *B.* **36**, 455; *Am.* **31**, 109). — Farblose Nadeln (aus Benzol). Zersetzungspunkt 190—200° (J., P.). Löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther; sehr wenig löslich in Ligroin (J., P.). Wird von verd. Natronlauge ohne Zersetzung gelöst (J., P.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Eisessig eine Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (S. 607) (J., CARLTON, *Am.* **34**, 424, 436). Wird von konz. Säuren in der Wärme zersetzt (J., P.).

Verbindung $C_{12}H_2O_5Br_8 = 2\,C_6O_2Br_4 + H_2O$ [β-Wasser-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. *B.* Durch 1—2 Minuten langes Erwärmen von 2 g des α-Wasser-Additionsproduktes (s. o.) mit 8 g Essigsäureanhydrid und 2 g trocknem Natriumacetat (JACKSON, PORTER, *Am.* **31**, 110). — Polygonale Platten. F: 221—222°. Löslich in Äther, Benzol, Ligroin; schwer löslich in Alkohol. Wird weder durch heiße verd. Natronlauge noch durch Anilin in heißem Benzol angegriffen.

Verbindung $C_{12}O_4Br_8$ [Anhydrid des β-Wasser-Additionsproduktes des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2) ?]. *B.* Durch Lösen des α-Wasser-Additionsproduktes (s. o.) in Essigsäureanhydrid, Zusatz von trocknem Natriumacetat und 15—20 Minuten langes Erhitzen der Mischung auf dem Dampfbade (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 104). — Weiße polygonale Platten (aus Methylalkohol + Benzol). F: 240°.

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Toluol $C_6O_2Br_4 + C_7H_8$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) bei Behandlung mit nicht getrocknetem Toluol (JACKSON, PORTER, *Am.* **31**, 107). — Durchsichtige Prismen oder rechtwinklige Platten. F: 70—75°.

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Methylalkohol $4C_6O_2Br_4 + CH_4O$. Zur Zusammensetzung vgl. JACKSON, CARLTON, *Am.* **34**, 422. — *B.* Bei kurzer Einw. von Methylalkohol auf 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) in der Kälte (J., PORTER, *Am.* **31**, 96). Bei 24-stdg. Stehen von 2 Mol.-Gew. 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit 1 Mol.-Gew. des α-Methylalkohol-Additionsproduktes des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2) (s. u.) in Benzol (J., C., *Am.* **34**, 425). — Kirschrote Prismen (aus Benzol + Ligroin). Löslich in Alkohol und Benzol (J., P.). Schmilzt bei 194—195° bei schnellem Erhitzen; beginnt bei langsamem Erhitzen etwas oberhalb 140°, sich zu zersetzen (J., C.). — Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in das β-Methylalkohol-Additionsprodukt (S. 606) über (J., C.).

Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8 = BrC{<}{CBr \cdot CO \atop CBr:CBr}{>}C(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot (HO)C{<}{CO \cdot CBr \atop CBr:CBr}{>}CBr$ (?) [α-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 88). — *B.* Bei längerer Einw. von Methylalkohol auf 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) in der Kälte (JACKSON, PORTER, *Am.* **31**, 97). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen auf 178—182° (J., P.). Leicht löslich in Benzol oder Chloroform, schwer in Alkohol oder Ligroin (J., P.). — Ist in der Kälte beständig, beginnt aber bei 50°, sich unter Bildung von „Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel I auf S. 604) (Syst. No. 2766) und Abspaltung von Brom und Methylalkohol zu zersetzen (J., P.). Gibt bei der Reduktion mit

Zink und Eisessig eine Verbindung $C_{13}H_4O_6Br_8$ (S. 607) (J., CARLTON, *Am.* **34**, 424, 434). Geht bei der Einw. von verd. Natronlauge in das β-Methylalkohol-Additionsprodukt (s. u.) über (J., C.), desgleichen beim Kochen mit Methylalkohol (J., C.).

Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8$, s. nebenstehende Formel [β-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 87. — *B.* Aus dem α-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2) durch Kochen mit Methylalkohol (J., PORTER, *Am.* **31**, 99), durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., CARLTON, *Am.* **34**, 423, 429), durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (J., MC L., *Am.* **37**, 102). — Weiße Platten (aus Benzol + Chloroform oder aus Benzol + Methylalkohol). F: 261—262° (J., C.). Löslich in Benzol und Chloroform; schwer löslich in Alkohol und Ligroin (J., P.). Wird durch konz. Salzsäure auch beim Erhitzen auf 150° und von Schwefelsäure (D: 1,38) beim Kochen nicht angegriffen und ist sehr widerstandsfähig gegen die verschiedensten Agenzien (J., P.).

$$\begin{array}{l} BrC\!\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!C\!<\!\!\frac{\quad O \quad}{\quad O \quad}\!\!>\!C\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!CBr \\ BrC\!\!<_{CBr}\!\!>\!C(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot(HO)C\!<_{CBr}\!\!>\!CBr \end{array} \quad (?)$$

Acetat der Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8$ (s. o.), $C_{15}H_6O_6Br_8 = C_{12}O_3Br_8(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 93. — *B.* Aus dem β-Methylalkohol-Additionsprodukt (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., PORTER, *Am.* **31**, 100). — Prismen (aus Benzol + Methylalkohol). F: 249° (J., P.).

Verbindung $C_{13}H_4O_5Br_8 = 2C_6O_2Br_4 + CH_4O$ [γ-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. *B.* Aus dem α-Methylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2) durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid und mehrstündiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 103). — Gelbe Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 225°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch konz. Mineralsäuren nicht verändert. Löst sich in Natronlauge; aus der Lösung fällt Schwefelsäure einen weißen Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_6O_5Br_8 = BrC\!<\!\!{CBr\cdot CO \atop CBr:CBr}\!\!>\!C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot(HO)C\!<\!\!{CO\cdot CBr \atop CBr:CBr}\!\!>\!CBr$ (?) [α-Äthylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 88. — *B.* Bei 4-wöchigem Stehen von 5 g 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit 10 ccm absol. Alkohol in verkorkter Flasche (J., CARLTON, *Am.* **34**, 429). — Weiße Krystalle (aus 1 Tl. Benzol + 2 Tln. Alkohol). Beginnt bei 150°, sich zu röten; schmilzt bei 180—185° zu einer hellroten Flüssigkeit (J., C.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin, Eisessig, Wasser (J., C.). — Ist gegen konz. Mineralsäuren beständig (J., C.). Wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in das β-Äthylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2) umgewandelt (J., C.).

Verbindung $C_{14}H_6O_5Br_8$, s. nebenstehende Formel [β-Äthylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 93. — *B.* Aus dem α-Äthylalkohol-Additionsprodukt (s. o.) durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., CARLTON, *Am.* **34**, 430). — Platten (aus 1 Tl. Benzol + 2 Tln. Alkohol). F: 228°; leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser (J., C.). Wird durch konz. Mineralsäuren nicht angegriffen (J., C.).

$$\begin{array}{l} BrC\!\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!C\!<\!\!\frac{\quad O \quad}{\quad O \quad}\!\!>\!C\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!CBr \\ BrC\!\!<_{CBr}\!\!>\!C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot(HO)C\!<_{CBr}\!\!>\!CBr \end{array} \quad (?)$$

Verbindung $C_{15}H_8O_5Br_8$ = $BrC\!<\!\!{CBr\cdot CO \atop CBr:CBr}\!\!>\!C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot(HO)C\!<\!\!{CO\cdot CBr \atop CBr:CBr}\!\!>\!CBr$ (?) [α-Propylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 88. — *B.* Bei 4-wöchigem Stehen von 5 g 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit 10 ccm Propylalkohol (J., CARLTON, *Am.* **34**, 431). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). Beginnt bei 150°, sich zu röten und schmilzt bei 180° zu roter Flüssigkeit (J., C.).

Verbindung $C_{15}H_8O_5Br_8$, s. nebenstehende Formel [β-Propylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 93. — *B.* Aus dem α-Propylalkohol-Additionsprodukt (s. o.) durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., CARLTON, *Am.* **34**, 431). — Weiße 6-seitige Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 176° (J., C.). Gleicht in seinen Eigenschaften dem β-Äthylalkohol-Additionsprodukt (s. o.) (J., C.)

$$\begin{array}{l} BrC\!\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!C\!<\!\!\frac{\quad O \quad}{\quad O \quad}\!\!>\!C\!<\!\!\overset{CBr}{}\!\!>\!CBr \\ BrC\!\!<_{CBr}\!\!>\!C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot(HO)C\!<_{CBr}\!\!>\!CBr \end{array} \quad (?)$$

Verbindung $C_{17}H_{12}O_5Br_8 = BrC\!<\!\!{CBr\cdot CO \atop CBr:CBr}\!\!>\!C(O\cdot C_5H_{11})\cdot O\cdot(HO)C\!<\!\!{CO\cdot CBr \atop CBr:CBr}\!\!>\!CBr$ (?) [α-Isoamylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)].

Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 88. — *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Isoamylalkohol beim Stehen in der Kälte (J., CARLTON, *Am.* **34**, 432). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). Schmilzt bei 150° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen allmählich rötet und bei ca. 190° erstarrt (J., C.).

Verbindung $C_{17}H_{12}O_5Br_8$, s. nebenstehende Formel [β-Isoamylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 93. — *B.* Aus dem α-Isoamylalkohol-Additionsprodukt (S. 606) durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., CARLTON, *Am.* **34**, 433). — Weiße Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 177° (J., C.).

BrC⋰CBr⋱C<—O—>C⋰CBr⋱CBr / BrC⋱CBr⋰C(O·C_5H_{11})·O·(HO)C⋱CBr⋰CBr (?)

Verbindung $C_{19}H_8O_5Br_8$ = BrC<CBr·CO / CBr:CBr>C(O·CH_2·C_6H_5)·O·(HO)C<CO·CBr / CBr:CBr>CBr (?) [α-Benzylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 88. — *B.* Aus Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Benzylalkohol in der Kälte (J., PORTER, *Am.* **31**, 100). — Farblose Prismen. Zersetzt sich bei 165° bis 170° unter Bildung von „Hexabrom-o-chinobrenzcatechin-äther" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2766) (J., P.). Löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroin (J., P.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink + Eisessig eine Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (s. u.) (J., CARLTON, *Am.* **34**, 424, 435). Wird von konz. Säuren in der Wärme zersetzt (J., P.). Liefert bei Einw. von Anilin in heißem Benzol das Monoanil des 3-Brom-2.5-dianilino-benzochinons-(1.4) (Syst. No. 1874) (J., P.).

[Formel: Br, Br, Br, Br am Benzolring; O, O; C⋰CBr⋱CO / C⋱CBr⋰CO]

Verbindung $C_{19}H_8O_5Br_8$, s. nebenstehende Formel [β-Benzylalkohol-Additionsprodukt des 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinons-(1.2)]. Zur Konstitution vgl. JACKSON, MAC LAURIN, *Am.* **37**, 93. — *B.* Aus dem α-Benzylalkohol-Additionsprodukt des Tetrabrom-benzochinons-(1.2) durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., CARLTON, *Am.* **34**, 423, 428), ferner durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 60—70° (J. PORTER, *Am.* **31**, 103). — Weiße polygonale Platten (aus Methylalkohol + Benzol). F: 218—219° (J., C.). Löslich in Benzol und Äther; schwer löslich in Alkohol oder Ligroin (J., P.).

BrC⋰CBr⋱C<—O—>C⋰CBr⋱CBr / BrC⋱CBr⋰C(O·CH_2·C_6H_5)·O·(HO)C⋱CBr⋰CBr (?)

Acetat der Verbindung $C_{19}H_8O_5Br_8$ (s. o.), $C_{21}H_{10}O_6Br_8$ = $C_{12}O_3Br_8(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen des β-Benzylalkohol-Additionsprodukts (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JACKSON, CARLTON, *Am.* **34**, 440). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Ligroin, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (vielleicht $C_6Br_4<^O_O>C_6H(OH)_2\cdot O\cdot C_6Br_4\cdot OH$). *B.* Durch Reduktion der α-Additionsprodukte aus 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Methylalkohol, Benzylalkohol oder Wasser mit granuliertem Zink und 95%iger Essigsäure (JACKSON, CARLTON, *Am.* **34**, 434). — Hellbraune Blätter (aus Benzol). F: 274—275°. Ziemlich löslich in siedendem Benzol, Aceton, leicht in siedendem Nitrobenzol. — Schwefelsäure und Salzsäure wirken auch beim Erwärmen nicht ein; Natronlauge erzeugt eine purpurrote Substanz. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Gemische des Di- und Triacetats.

Diacetat der Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (s. o.), $C_{22}H_8O_8Br_8$ = $C_{18}H_2O_4Br_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (J., C., *Am.* **34**, 437). — Bräunliche oder gelblichweiße Prismen (aus 2 Tln. Benzol + 1 Tl. Alkohol). F: 304—305°. Löslich in Chloroform, heißem Benzol, Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther. — Wird durch konz. Mineralsäuren und NaOH nicht angegriffen.

Triacetat der Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (s. o.), $C_{24}H_{10}O_9Br_8$ = $C_{18}HO_3Br_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (J., C., *Am.* **34**, 437). — F: 273—275°. Gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem Diacetat. — Wird durch konz. Mineralsäuren und NaOH nicht angegriffen.

Tribenzoat der Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (s. o.), $C_{39}H_{16}O_9Br_8$ = $C_{18}HO_3Br_8(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Verbindung $C_{18}H_4O_6Br_8$ (J., C., *Am.* **34**, 438). — F: 250—255°.

Oktabrom-o-chinhydron $C_{12}H_4O_5Br_8$ = $C_6O_2Br_4 + C_6H_2O_2Br_4 + H_2O$ (Additionsprodukt von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Tetrabrombrenzcatechin). *B.* Gleiche Teile 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Tetrabrombrenzcatechin löst man gesondert in möglichst wenig heißem Chloroform, vermischt die Lösungen und kühlt sofort ab (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 174). — Schwarze Nadeln oder Prismen (aus Chloroform). Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, Chloroform (unter Zers.). — Zer-

setzt sich bei 110° sowie bei Einw. von Säuren unter Bildung des 3.4.5.6-Tetrabrom-2-oxyphenyläthers des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-benzochinons-(1.2) (Syst. No. 771) sowie von Tetrabrombrenzcatechin. Gibt beim Kochen mit Alkohol „Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel I auf S. 604) (Syst. No. 2766). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Tetrabrombrenzcatechin-diacetat.

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Acetophenon $C_6O_2Br_4 + C_8H_8O$. *B.* Aus den Komponenten bei Zimmertemperatur (JACKSON, PORTER, *Am.* **31**, 117). — Rote Prismen. Gibt bei 50—60° Acetophenon ab.

Verbindung von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Essigsäure $2C_6O_2Br_4 + 3C_2H_4O_2$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) und Essigsäure in der Kälte (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 180). — Weiße Platten (aus Eisessig). Rötet sich beim Erhitzen auf mehr als 50°; ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Verbindung $C_{14}H_2O_5Br_8$ (?). *B.* Durch wiederholtes Eindampfen von 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit Eisessig auf dem Wasserbade (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 42; vgl. indessen J., RUSSE, *Am.* **35**, 160, 178). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 230° (J., K.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Eisessig (J., K.). Sehr beständig gegen Säuren, Alkalien, Brom, Salpetersäure, Natriumamalgam usw. (J., K.).

Verbindung $C_{11}H_8O_9Br_2$. *B.* Durch Behandeln von 50 g 3.4.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.2) mit einer Lösung von 100 g NaOH in 500 g Wasser unter Eiskühlung (JACKSON, FISKE, *B.* **42**, 2637). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 174°. Besitzt saure Eigenschaften.

„2.3-Dinitroso-1-nitro-benzol" $C_6H_3O_4N_3 = \begin{matrix} HC:C(NO_2)\cdot C:N\cdot O \\ HC\ :\ CH\ \cdot\ C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* „o-Dinitroso-benzol" (S. 601) wird in kalter konz. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Salpeter oder Salpetersäure (D: 1,52), in konz. Schwefelsäure gelöst, zugegeben. Nach einiger Zeit wird in Wasser gegossen (DROST, *A.* **307**, 54). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 143°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzin.

„3.4-Dinitroso-1-nitro-benzol" $C_6H_3O_4N_3 = \begin{matrix} O_2N\cdot C:CH\cdot C:N\cdot O \\ HC:CH\cdot C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-diazobenzolimid (Bd. V, S. 279) auf dem Wasserbade (NOELTING, KOHN, *Ch. Z.* **18**, 1095; DROST, *A.* **307**, 65). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzin); benzolhaltige Tafeln (aus Benzol + Benzin). F: 72° (D.).

4-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_3O_3N_3 = O:C_6H_3(NO_2)(N_2)$ s. 4-Nitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

6-Chlor-4-nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_2O_3N_3Cl = O:C_6H_2Cl(NO_2)(N_2)$ s. 6-Chlor-4-nitro-2-diazo-phenol bei Syst. No. 2199.

5-Brom-3-nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_2O_3N_3Br = O:C_6H_2Br(NO_2)(N_2)$ s. 4-Brom-6-nitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

6-Brom-4-nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_2O_3N_3Br = O:C_6H_2Br(NO_2)(N_2)$ s. 6-Brom-4-nitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

„4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" $C_6H_2O_6N_4 = \begin{matrix} HC:C(NO_2)\cdot C:N\cdot O \\ O_2N\cdot C:CH — C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* In die Lösung von „o-Dinitroso-benzol" (S. 601) in 12—15 Tln. konz. Schwefelsäure trägt man unter Kühlung für je 1 g Substanz 1,5 ccm Salpetersäure (D: 1,52), gemischt mit 4 ccm konz. Schwefelsäure ein, erwärmt kurze Zeit auf 40° und gießt in Eiswasser (DROST, *A.* **307**, 55). Durch allmähliches Zufügen von 33 g trocknem Natriumacetat zu einer heißen alkoh. Lösung von 100 g Pikrylchlorid und 28 g salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, DIETSCHY, *B.* **34**, 55). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172° (DR.; N., Privatmitteilung). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Tafeln (DR.). Schwer löslich in Alkohol und Benzin (DR.). — Liefert durch Kochen mit Salpetersäuremonohydrat 1.2.3.5-Tetranitro-benzol (Bd. V, S. 276) (N., DI.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (DR.). Vereinigt sich mit 1 Mol. Anilin in warmem Alkohol unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H(NH\cdot C_6H_5)(:N\cdot OH)_2$ (?), mit 2 Mol. Anilin in Benzol zu einem Additionsprodukt dieser Verbindung mit Anilin (DR.). — Salze. Zu ihrer Zusammensetzung und Konstitution vgl. JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 89. — $NH_4C_6HO_6N_4$. Rotbraunes Pulver (DR.). — Natriumsalz. Rote Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser; explosiv

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

(Dr.). — $KC_6HO_6N_4 + {}^1/_2 H_2O$. Goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol; explosiv (Dr.). — Silbersalz. Rotes Pulver. Explosiv (Dr.).

Verbindung von „4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" mit Naphthalin $C_6H_2O_6N_4 + C_{10}H_8$. *B.* Die Komponenten werden in Äther bezw. Benzol gelöst und die Lösungen vermischt (Drost, *A.* **307**, 58). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.).

Verbindung $C_{12}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H(NH\cdot C_6H_5)(:N\cdot OH)_2$ (?). *B.* Aus „4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" und Anilin in warmer alkoh. Lösung (Drost, *A.* **307**, 58). — Rotes krystallinisches Pulver. So gut wie unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Ammoniumsalz. Rote Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{12}H_8O_6N_5$. Rote bis violette Blättchen. — Verbindung mit Anilin $C_{12}H_9O_6N_5 + C_6H_5\cdot NH_2$. *B.* Aus „4.5-Dinitroso-1.3-dinitro-benzol" und Anilin in Benzollösung (D.). Rotbraunes Pulver. Geht bei Behandlung mit verd. Salzsäure oder Erwärmen mit Alkohol in die Verbindung $C_{12}H_9O_6N_5$ über.

3.5-Dinitro-benzochinon-(1.2)-hydrazon-(1)-N-sulfonsäure bezw. **4.6-Dinitro-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2)** $C_6H_4O_8N_4S = HC\!<\!\begin{matrix}C(NO_2)\cdot CO\\ C(NO_2):CH\end{matrix}\!>\!C:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N:N\cdot SO_3H$. — $K_2C_6H_2O_8N_4S + 2H_2O$ (?). *B.* Aus der Diazoverbindung aus 4.6-Dinitro-2-amino-phenol mit berechneter Menge Kaliumsulfit (Hantzsch, Berghaus, *B.* **30**, 92). — Rotgelbe Nadeln oder gelbe Blättchen.

3.5-Dinitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_2O_5N_4 = O:C_6H_2(NO_2)_2(N_2)$ s. 4.6-Dinitro-2-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

„4.5-Dinitroso-1.2-dinitro-benzol" $C_6H_2O_6N_4 = \begin{matrix}O_2N\cdot C:CH\cdot C:N\cdot O\\ O_2N\cdot C:CH\cdot C:N\cdot O\end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Man trägt „3.4-Dinitroso-1-nitro-benzol" (S. 608) in Salpetersäure (D: 1,52) ein und fällt nach einiger Zeit mit Wasser (Drost, *A.* **307**, 66). — Hellgelbe Krystalle (aus Salpetersäure; D: 1,4). F: 172° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Bildet mit Alkalien keine Salze. — Durch Reduktion mit Zinn + Salzsäure entsteht 1.2.4.5-Tetraamino-benzol. Bildet mit Naphthalin ein gelbes Additionsprodukt. Durch Einw. von Anilin entsteht die Verbindung $C_{18}H_{12}O_6N_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_6N_6 = \begin{matrix}O_2N\cdot C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot O\\ O_2N\cdot C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot O\end{matrix}$ (?) („5.6-Dinitroso-2.3-dinitro-1.4-dianilino-benzol" ?). *B.* Eine Lösung von „4.5-Dinitroso-1.2-dinitro-benzol" in Alkohol wird mit Anilin versetzt (Drost, *A.* **307**, 67). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Benzin. Nicht löslich in Natronlauge und Sodalösung.

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), Benzochinon-(1.4), p-Chinon,*** gewöhnlich schlechthin ***Chinon*** genannt $C_6H_4O_2 = OC\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\ CH:CH\end{matrix}\!>\!CO$.

Bildung, Darstellung.

B. Aus Benzol durch Oxydation mit Silberperoxyd bei Gegenwart von Salpetersäure oder mit einer Persulfat-Silbersalz-Mischung (Kempf, *B.* **38**, 3963), durch Einw. von Mangani-salzen (Lang, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73), durch Kochen mit Chromylchlorid und Zerlegen der entstandenen Verbindung $C_6H_4(CrO_2Cl)_2$ (Bd. V, S. 198) mit Wasser (Étard, *A. ch.* [5] **22**, 270). Aus Benzol, das in verd. Schwefelsäure suspendiert ist, durch elektrolytische Oxydation unter Verwendung von Bleianoden (Kempf, D. R. P. 117251; *C.* **1901** I, 348). Aus Phenol durch Oxydation mit Ozon, neben anderen Produkten (Gibbs, *Chem. N.* **100**, 68, 81, 94; *C.* **1909** II, 597; vgl. Otto, *A. ch.* [7] **13**, 135). Aus Phenol mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart eines Eisensalzes, neben anderen Produkten (Martinon, *Bl.* [2] **43**, 155). Aus Phenol sowohl mit neutralisierter als auch schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelösung in Form von Chinhydron (S. 617) (Bamberger, Czerkis, *J. pr.* [2] **68**, 486). Aus Phenol durch Oxydation mit Chromsäure in Form von Phenochinon (S. 615) (Wichelhaus, *B.* **5**, 248). Aus p-Phenolsulfonsäure mit Braunstein und Schwefelsäure (Schrader, *B.* **8**, 760). — Aus Hydrochinon beim Leiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr, neben Wasserstoff (Hesse, *A.* **114**, 297), bei plötzlichem Erhitzen über seinen Verflüchtigungspunkt (Sublimationspunkt), neben Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153; vgl. auch Hesse, *A.* **200**, 242), beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf ca. 150° (Hartley, Leonard, *Soc.* **95**, 49). Bei der Oxydation von Hydrochinon mit den verschiedensten Reagenzien, wobei häufig das als Zwischenprodukt entstehende Chinhydron zur Abscheidung gelangt; so entsteht Chinon

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

aus Hydrochinon mit Chlor in Form von Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153), aus Hydrochinon in äther. Lösung mit SO_2Cl_2, neben Chinhydron und anderen Produkten (Peratoner, Genco, *G.* **24** II, 376); aus dem Bleisalz des Hydrochinons durch Einw. von Jod (Jackson, Koch, *B.* **31**, 1458; *Am.* **26**, 20); aus Hydrochinon mit Salpetersäure (Hesse, *A.* **200**, 244), auch in Form von Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153), mit Diacetyl-orthosalpetersäure (Pictet, *C.* **1903** II, 1109), mit Überschwefelsäure (Persulfat in verd. Schwefelsäure) in Form von Chinhydron, das nur z. T. und sehr langsam in Chinon übergeht (Kempf, *B.* **39**, 3717), mit Kaliumchromat in Form von Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153), mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, wobei als Zwischenprodukt Chinhydron auftritt (Nietzki, *B.* **19**, 1468), mit Kupferacetat (Wöhler, *A.* **51**, 152), durch Kochen der wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd (Hlasiwetz, Habermann, *A.* **175**, 68), durch Behandlung mit Silbernitrat in Form von Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153), durch Silberperoxyd (eine mit etwas Silbersulfat versetzte, verdünnt schwefelsaure Lösung von Natrium- oder Ammoniumpersulfat) (Kempf, *B.* **39**, 3716), mit Mercuriacetat in Form von Chinhydron (Dimroth, *B.* **35**, 2867), mit Braunstein und verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom (Clark, *Am.* **14**, 555), durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart eines Mangansalzes in schwefelsaurer Lösung (Boehringer & Söhne, D. R. P. 117129; *C.* **1901** I, 285), durch Einw. von Eisenchlorid in Form von Chinhydron (Wöhler, *A.* **51**, 153). Aus Chinhydron beim Kochen der wäßr. Lösung, neben Hydrochinon (Wöhler, *A.* **51**, 154). — Aus Arbutin (Syst. No. 4776) durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (Strecker, *A.* **107**, 233). Durch Oxydation von Betit [Cyclohexantetrol-(x.x.x.x) (?)] (Bd. VI, S. 1151) mit Braunstein und Schwefelsäure (v. Lippmann, *B.* **34**, 1162). Bei der Einw. eines Gemenges von Braunstein und verd. Schwefelsäure auf Chinasäure (Woskressenski, *A.* **27**, 268; Wöhler, *A.* **51**, 148).

Aus Anilin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (A. W. Hofmann, *J.* **1863**, 415), mit Kalium- oder Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure (Nietzki, *B.* **10**, 1935; **19**, 1468; *A.* **215**, 127; Schniter, *B.* **20**, 2283; Willstätter, Dorogi, *B.* **42**, 2154, 2166), mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (Wi., Do., *B.* **42**, 2155, 2167). Aus Anilin durch elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart eines Mangansalzes (Boehringer & Söhne, D. R. P. 117129; *C.* **1901** I, 285) oder in Gegenwart von Vanadinverbindungen (Höchster Farbw., D. R. P. 172654; *C.* **1906** II, 724). Aus Sulfanilsäure mit Dichromatmischung (Meyer, Ador, *A.* **159**, 7), mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure (Schrader, *B.* **8**, 760). — Aus p-Amino-phenol mit Dichromatmischung (Körner, *J.* **1867**, 615; *Z.* **1868**, 323; Willstätter, Dorogi, *B.* **42**, 2166) oder mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (Schmitt, *J. pr.* [2] **19**, 317). Aus salzsaurem p-Amino-phenol in wäßr. Lösung mit Brom (Andresen, *J. pr.* [2] **23**, 173). Aus p-Amino-phenol mittels wäßr. Sulfomonopersäurelösung, neben Hydrochinon (Bamberger, Czerkis, *J. pr.* [2] **68**, 480). — Aus p-Phenylendiamin mit Dichromatmischung (Willstätter, Dorogi, *B.* **42**, 2166) oder mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure (A. W. Hofmann, *J.* **1863**, 422). Aus p-Amino-dimethylanilin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure oder mit Eisenchlorid (Merz, Weith, *B.* **10**, 763). Aus p-Amino-diphenylamin mit Dichromatmischung (Willstätter, Dorogi, *B.* **42**, 2151; vgl. Nietzki, Witt, *B.* **12**, 1402). Aus Phenolblau $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 1769), mit verd. Schwefelsäure (Bayrac, *Bl.* [3] **11**, 1129, 1132; *A. ch.* [7] **10**, 55, 67).

Aus Benzidin mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (A. W. Hofmann, *J.* **1863**, 415).

Durch Oxydation eines Extraktes gerösteter Kaffeeblätter oder Kaffeebohnen, der Blätter der Stechpalme (Ilex Aquifolium) und wahrscheinlich vieler anderer Pflanzen mit Mangandioxyd und verd. Schwefelsäure (Stenhouse, *A.* **89**, 248). — Bei der Gärung des frischen Grases (Emmerling, *B.* **30**, 1870).

Darstellung. Man oxydiert Anilin zunächst mit der theoretischen Menge Dichromat ($1^1/_4$ Atom O) in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung zu Anilinschwarz, das dann in derselben Flüssigkeit mit Bleidioxyd weiter oxydiert wird (Willstätter, Dorogi, *B.* **42**, 2155, 2167). Man versetzt die möglichst konz. wäßr. Lösung von 1 Tl. Hydrochinon mit 2 Tln. H_2SO_4 und gibt unter guter Kühlung eine konz. Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (Nietzki, *B.* **19**, 1468).

Physikalische Eigenschaften.

Gelbe Prismen aus Wasser (Wöhler, *A.* **51**, 149) oder aus kochendem Ligroin oder Petroläther (Hesse, *A.* **200**, 240; Sarauw, *A.* **209**, 99). Monoklin prismatisch (Henniges, *J.* **1882**, 367; Hintze, *J.* **1882**, 777; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 140). F: 115,7° (Hesse, *A.* **114**, 300). Sublimiert in goldgelben Nadeln (Wöhler, *A.* **51**, 149). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: Kempf, *J. pr.* [2] **78**, 236, 257. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (Woskressenski, *A.* **27**, 268). D_4 (fest): 1,307—1,318 (Schröder, *B.* **13**, 1071). Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in Alkohol und Äther (Woskr., *A.* **27**, 269), ziemlich leicht in kochendem Petroläther, noch besser in kochendem Ligroin (Hesse, *A.*

200, 240), leicht in heißem Wasser (WÖHLER, *A*. **51**, 149). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B*. **39**, 4168. Brechungsvermögen in Benzol: NASINI, ANDERLINI, *G*. **24** I, 160. Absorptionsspektrum in Dampfform: HARTLEY, LEONARD, *Soc*. **95**, 36, in verschiedenen Lösungsmitteln: BALY, STEWART, *Soc*. **89**, 507; STEWART, BALY, *Soc*. **89**, 621; HARTLEY, LEONARD, *Soc*. **95**, 43. Molekulare Verbrennungswärme: 658,4 Cal. (VALEUR, *A. ch*. [7] **21**, 475; vgl. *C. r*. **125**, 872), 656,8 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch*. [6] **13**, 312; BERTHELOT, LUGININ, *A. ch*. [6] **13**, 335). Salzbildungsvermögen: EULER, BOLIN, *Ph. Ch*. **66**, 74.

Chemisches Verhalten.

Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf Chinon in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r*. **126**, 677. Chinon oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu einer schwarzen humusartigen Substanz (WOSKRESSENSKI, *A*. **27**, 269; *J. pr*. [1] **34**, 252). Über den Einfluß alkal. Substanzen auf die spontane Oxydation des Chinons: SCHAER, *Ar*. **243**, 205. Beim Einleiten von Luft in die auf 70—75° erwärmte Lösung von 1 Mol.-Gew. Chinon und 3 Mol.-Gew. KOH in Alkohol entsteht ein Salz $K_2C_6O_6$ (?); leitet man Luft in die 80° warme Lösung von 1 Mol.-Gew. Chinon und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KOH in Wasser, so entsteht ein Salz KHC_6O_6 (?) (ASTRE, *C. r*. **121**, 559; *Bl*. [3] **15**, 460). Konz. Salpetersäure oxydiert Chinon in der Wärme zu Oxalsäure (SCHOONBROODT, *Bl*. **1861**, 107; HESSE, *A*. **200**, 244; NIETZKI, *A*. **215**, 138). Pikrinsäure entsteht dabei nicht, vielleicht aber Dinitrophenole (SERTINI, *G*. **32** I, 322). Chinon gibt bei Einw. von chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure β-[Trichloracetyl]-acrylsäure (Bd. III, S. 732) (KEKULÉ, STRECKER, *A*. **223**, 191). Wird von Überschwefelsäure nur sehr langsam oxydiert (KEMPF, *B*. **39**, 3716), von Silberperoxyd (Alkalipersulfat + Silbersulfat in verd. Schwefelsäure) aufgespalten zu Maleinsäure, CO_2, Ameisensäure und CO (K., *B*. **38**, 3964; **39**, 3719). — Chinon gibt mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme einen Spiegel, in der Kälte nur einen schwarzen Niederschlag (MORGAN, MICKLETHWAIT, *C*. **1903** I, 72). Beim Erhitzen von Chinon für sich im geschlossenen Rohr auf 160° oder mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Hydrochinon, Chinhydron und braune Zersetzungsprodukte (SCHEID, *A*. **218**, 227; vgl. HARTLEY, LEONARD, *Soc*. **95**, 51). Die Bildung von Hydrochinon und Chinhydron erfolgt sehr leicht beim Erwärmen von Chinon mit einer wäßr. Natriumacetatlösung (HESSE, *A*. **220**, 367). Chinon geht bei direkter Hydrierung durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 190° glatt in Hydrochinon, bei 220° in Wasser, Phenol und Benzol über (SABATIER, MAILHE, *C. r*. **146**, 457; *A. ch*. [8] **16**, 87). Jodwasserstoffsäure reduziert Chinon zu Hydrochinon (WÖHLER, *A*. **51**, 150). Einw. von Schwefelwasserstoff auf Chinon: WÖHLER, *A*. **51**, 158; **69**, 294. Gelbes Schwefelammonium bewirkt schon in der Kälte in alkoh. Lösung Reduktion zu Hydrochinon (WILLGERODT, *B*. **20**, 2470). Tellurwasserstoff reduziert zu Hydrochinon (WÖHLER, *A*. **51**, 151). Von wäßr. schwefliger Säure wird Chinon erst zu Chinhydron, dann zu Hydrochinon reduziert (WÖHLER, *A*. **51**, 151, 153, 155). Verhalten von Chinon gegen Kaliumsulfit: CARSTANJEN, *J. pr*. [2] **15**, 478. Chinon wird von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ zu Hydrochinon reduziert (GRANDMOUGIN, *B*. **39**, 3563). Über die Reduktion des Chinons durch freies Hydroxylamin s. S. 612. Bei Zusatz von Zink zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Chinonlösung erhält man Chinhydron, ebenso bei allmählichem Zusatz von Zinnchlorür zu einer wäßr. Chinonlösung oder bei Zusatz von Ferrosulfat zu einer solchen, sowie bei der elektrolytischen Reduktion einer mit H_2SO_4 angesäuerten Chinonlösung (WÖHLER, *A*. **51**, 153). Auch bei der elektrolytischen Reduktion von Chinon in Gegenwart von Titanverbindungen entsteht zunächst Chinhydron, das dann weiter in Hydrochinon übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C*. **1906** I, 1198). Über die elektrolytische Reduktion des Chinons in alkoh. schwefelsaurer Lösung, für sich und in Gegenwart von HI und Jod vgl. HABER, RUSS, *Ph. Ch*. **47**, 297. Chinon bläut Guajacharzlösung und angesäuerte Jodkaliumstärkelösung (SCHAER, *Z. B*. **37**, 326; *Ar*. **243**, 205). Die Oxydationswirkungen des Chinons werden durch Hydroperoxyd sehr begünstigt (SCHAER, *A*. **323**, 76). Bleibt eine Lösung von Chinon in verd. Alkohol (2 Tle. Alkohol von 91 % und 15 Tle. Wasser) 5 Monate lang in einem verschlossenen Gefäß an der Sonne stehen, so wird es völlig in Hydrochinon umgewandelt, während der Alkohol in Aldehyd übergeht (CIAMICIAN, *G*. **16**, 111; CIAMICIAN, SILBER, *B*. **34**, 1531; *R. A. L*. [5] **10** I, 93). Die Lösung des Chinons in gewöhnlichem (nicht absolutem) Äther liefert bei Belichtung zunächst Chinhydron, dann Hydrochinon (CI., SI., *B*. **34**, 1541; *R. A. L*. [5] **10** I, 102). Chinon oxydiert ferner im Lichte Isopropylalkohol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit, Glykose und Ameisensäure unter Übergang in Hydrochinon bezw. Chinhydron (CI., SI., *B*. **34**, 1532; *R. A. L*. [5] **10** I, 93). Die Lichtwirkung wird durch die blauvioletten Strahlen hervorgerufen (CI., SI., *B*. **35**, 3594; *R. A. L*. [5] **11** II, 147). Chinon wird von Äthylmercaptan in Äther oder Benzin erst zu Chinhydron, dann zu Hydrochinon reduziert (TARBOURIECH, *Bl*. [3] **25**, 313). Chinon oxydiert Trichlor- und Tetrachlor-hydrochinon, Hydrothymochinon, Hydrophenanthrenchinon zu den entsprechenden Chinonen, indem es selbst in Hydrochinon übergeht (VALEUR,

A. ch. [7] **21**, 552). Pyrogallol wird von Chinon in Purpurogallin (Bd. VI, S. 1076) übergeführt (WICHELHAUS, *B.* **5**, 847; NIETZKI, STEINMANN, *B.* **20**, 1278). o-Amino-phenol wird von Chinon zu dem Farbstoff oxydiert, dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-3-amino-phenoxazin der nebensteh. Formel (Syst. No. 4382) entspricht (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* **226**, 61). N-Methyl-N-phenyl-hydrazin erzeugt mit Chinon N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetrazon (Syst. No. 2248) und Hydrochinon (MC PHERSON, *B.* **28**, 2415).

NH ·NH_2 O ·OH

Chinon addiert beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung zunächst 2 Atome Chlor unter Bildung von Chinon-dichlorid (S. 573), dann 2 weitere Atome Chlor unter Bildung von Chinontetrachlorid (S. 557) (CLARK, *Am.* **14**, 556). Bei Einw. von Chlor auf festes Chinon erhält man Trichlorchinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* [1] **18**, 420), neben anderen Produkten (STÄDELER, *A.* **69**, 325). Mit Salzsäure und $KClO_3$ entsteht Chloranil aus Chinon (STÄDELER, *A.* **69**, 327). Chinon addiert in Chloroformlösung 2 bezw. 4 Atome Brom, unter Bildung von Chinondibromid (S. 574), bezw. Chinontetrabromid (S. 557) (SARAUW, *A.* **209**, 111; NEF, *J. pr.* [2] **42**, 182, 185). Auch in Eisessiglösung addiert Chinon zunächst 2 At.-Gew. Brom; bei längerem Stehen der Lösung erhält man 2.5-Dibrom-hydrochinon (SA., *A.* **209**, 109). Bei längerem Stehen von Chinon mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung entstehen Tri- und Tetrabromhydrochinon; mit 3 Mol.-Gew. Brom gewinnt man auf gleiche Weise Tetrabromhydrochinon neben Spuren von Tetrabromchinon (SA., *A.* **209**, 120, 125). Bei Einw. von überschüssigem Brom auf eine Lösung von Chinon in Eisessig entsteht sowohl in der Hitze wie in der Kälte Tetrabromchinon (SA., *A.* **209**, 126). Mit konz. Salzsäure verbindet sich Chinon zu Chlorhydrochinon (WÖHLER, *A.* **51**, 155), wobei intermediär Chinhydron und eine Verbindung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon entsteht (STÄDELER, *A.* **69**, 308; SA., *A.* **209**, 104, 129; LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 133). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung von Chinon entsteht Chlorhydrochinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 138) unter intermediärer Bildung von Chinhydron (CLARK, *Am.* **14**, 571; SA., *A.* **209**, 104). Trocknes Chinon absorbiert beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Mol. HCl unter Bildung eines schwarzblauen chinhydronartigen Körpers, der aus Äther in schwarzen Krystallen ausfällt; geht bei längerer Einw. von verflüssigtem Chlorwasserstoff unter Druck in Chlorhydrochinon über (SCHMIDLIN, *A. ch.* [8] **7**, 220). Erwärmt man Chinon mit wäßr. Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°), so bildet sich erst Chinhydron, das bald in 2.5-Dibrom-hydrochinon und wenig Bromhydrochinon übergeht (SARAUW, *A.* **209**, 99, 101; vgl. WICHELHAUS, *B.* **12**, 1504). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Chloroformlösung von Chinon entstehen dieselben Produkte, jedoch das Bromhydrochinon in ganz überwiegender Menge (SARAUW). PCl_3 (2 Mol.) wirkt in der Wärme lebhaft auf Chinon (1 Mol.) ein und liefert ein dickes Öl $C_{12}H_7O_4Cl_8P_3$ (?), das beim Behandeln mit Wasser in HCl, phosphorige Säure, Chlorhydrochinon und sehr wenig 2.5-Dichlor-hydrochinon zerfällt; erhitzt man das Produkt vor dem Behandeln mit Wasser stärker, so entstehen bei der darauffolgenden Einw. von Wasser auch wieder HCl, H_3PO_3 und Chlorhydrochinon, das 2.5-Dichlor-hydrochinon aber in größerer Menge (SCHEID, *A.* **218**, 200). $POCl_3$ wirkt in der Wärme auf Chinon ein und erzeugt ein Produkt, das mit Wasser unter Abscheidung von HCl, H_3PO_4, Chlorhydrochinon und einer schwarzen, amorphen Verbindung $C_{24}H_{14}O_{11}$ (?) zerfällt; erhitzt man das Produkt längere Zeit vor der Zersetzung mit Wasser, so liefert diese auch 2.5-Dichlor-hydrochinon (SCHEID, *A.* **218**, 210). Über die Einw. von NH_3 auf Chinon vgl.: WOSKRESSENSKI, *J. pr.* [1] **34**, 251; KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 178; HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* **16**, 1556; KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805. Von freiem Hydroxylamin wird Chinon zu Hydrochinon reduziert (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 213); dabei entwickelt sich ein Gas, welches aus viel Stickoxydul mit wenig Stickstoff zu bestehen scheint (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 531). Chinon gibt mit der gleichen Menge salzsauren Hydroxylamins in kalter wäßr. Lösung Chinonoxim (p-Nitroso-phenol) (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 213), mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in kalter, etwas angesäuerter, wäßr. Lösung Chinondioxim (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 616). Nicht getrocknete nitrose Gase, entwickelt aus As_2O_3 und HNO_3, geben mit Chinon in äther. Lösung das Additionsprodukt von Nitranilsäure und Chinon (Syst. No. 798) (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3246). Beim Einleiten von Stickstoffwasserstoffsäure in eine alkoh. Lösung des Chinons entsteht ein dunkelvioletter, fast schwarzer Körper vom Schmelzpunkt 148° bis 153°, der bei Behandlung mit Benzol wieder Chinon abgibt (ESCALES, *Ch. Z.* **29**, 31). Chinon liefert mit Schwefelsäure (von ca. 50%) einen braunvioletten Niederschlag (LIEBERMANN, *B.* **18**, 967). Durch Einw. von Chinon auf thioschwefelsaures Natrium entstehen „Hydrochinonthiosulfonsäure" $(HO)_2C_6H_3\cdot S\cdot SO_3H$ (Bd. VI, S. 1092) und „α-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" (Bd. VI, S. 1158) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Die bei der Einw. von Schwefelverbindungen, wie Thiosulfat, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff oder Rhodanalkali entstehenden Verbindungen geben mit 4-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure-(3) und analogen Verbindungen zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen geeignete Zwischenprodukte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 167012; *C.* **1906** I, 798). Verwendung von Chinon zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen

mit Schwefel, Salmiak und Natriumhydroxyd: VIDAL, D. R. P. 84632; *Frdl.* **4**, 1048. Verhalten von Chinon gegen Kalium: ASTRE, *C. r.* **121**, 326; *Bl.* [3] **13**, 1037.

Chinon verbindet sich mit 1 oder 2 Mol. Cyclopentadien zu Cyclopentadienchinon $C_{11}H_{10}O_2$, bezw. Dicyclopentadienchinon $C_{16}H_{16}O_2$ (ALBRECHT, *A.* **348**, 31). Mit siedendem Alkohol reagiert Chinon in Gegenwart von $ZnCl_2$ unter Bildung von 2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4) und Hydrochinon (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3993). Verhalten von Chinon zu Alkohol bei Belichtung s. S. **611**. Von Äthylmercaptan wird Chinon hauptsächlich zu Chinhydron und weiter zu Hydrochinon reduziert (TARBOURIECH, *Bl.* [3] **25**, 313). Behandelt man die Lösung von 2 g Chinon und 2,3 g Äthylmercaptan in Ligroin nach mehrtägigem Stehen mit Permanganat, so erhält man eine kleine Menge 2.5-Bis-äthylthio-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 798) (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 158). Chinon bildet mit Isoamylmercaptan die Additionsverbindung $C_6H_4O_2 + 2C_5H_{12}S$ (S. 615) (Po., LI., *A.* **336**, 156). Chinon vereinigt sich mit 2 Mol.-Gew. Phenol zu der Verbindung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O$ (Phenochinon, s. S. 615) (WICHELHAUS, *B.* **5**, 249, 846). Analog verbindet es sich mit 2 Mol.-Gew. Thiophenol zu Thiophenochinon $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6S$ (TROEGER, EGGERT, *J. pr.* [2] **53**, 482; POSNER, *A.* **336**, 88, 117). Verbindet sich mit Chlorphenol, Bromphenol, α-Naphthol und β-Naphthol sowohl im Verhältnis 1 : 2 als auch im Verhältnis 1 : 1 Mol.-Gew. (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1151). Mit Diphenylcarbinol reagiert Chinon in Eisessig unter Zusatz von etwas H_2SO_4 unter Bildung von 2.5-Dibenzhydryl-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 691) (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2147). Verbindet sich sowohl mit 1 als auch mit 2 Mol.-Gew. Brenzcatechin (SIEGMUND, *M.* **29**, 1087; K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). Mit Resorcin gibt Chinon (in Benzollösung) eine additionelle Verbindung $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$ (NIETZKI, *A.* **215**, 136). Kondensiert man Chinon aber in essigsaurer Lösung unter Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure mit Resorcin, so erhält man [3-Oxy-phenyl]-[2.5-dioxy-phenyl]-äther $HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$ (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2568; D. R. P. 96565; *C.* **1898** II, 157). Mit Hydrochinon gibt Chinon Chinhydron $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ (WÖHLER, *A.* **51**, 153). Chinon liefert mit 1 Mol.-Gew. 1.2-Dioxy-naphthalin Hydrochinon und β-Naphthochinon, mit 2 Mol.-Gew. hingegen neben Hydrochinon eine Verbindung $C_{20}H_{10}(OH)_2(:O)_2$ (Syst. No. 812) (SIEGMUND, *M.* **29**, 1093, 1095). Chinon liefert mit 1 Mol.-Gew. 1.4-Dioxy-naphthalin die Verbindung $C_{10}H_6O_2 + C_6H_4(OH)_2$ (S. 726), mit $^1/_2$ Mol.-Gew. 1.4-Dioxy-naphthalin gewöhnliches Chinhydron und α-Naphthochinon, mit 2 Mol.-Gew. 1.4-Dioxy-naphthalin dagegen α-Naphthochinhydron (S. 726) und Hydrochinon (URBAN, *M.* **28**, 304, 314, 316). Chinon vereinigt sich mit 1 Mol.-Gew. 2.3-Dioxy-naphthalin zu der Verbindung $C_6H_4O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$ (S. 617) (SIEGMUND, *M.* **29**, 1097). Chinon reagiert im Sonnenlicht mit Acetaldehyd unter Bildung von 2.5-Dioxyacetophenon, wobei gleichzeitig Chinhydron entsteht (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1214). Aus Chinon und Benzaldehyd entsteht bei Belichtung die Verbindung von 2.5-Dioxy-benzophenon mit Chinon $2C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2 + C_6H_4O_2$ (Syst. No. 779) und daneben Chinhydron (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1341). Chinon liefert mit der gleichmolekularen Menge Diphenylketen in Äther neben geringen Mengen des p-Chinon-bis-diphenylmethids (Bd. V, S. 757) die Verbindung $OC{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C{<}{}^{C(C_6H_5)_2\cdot CO}_{O\text{———}}$ (Syst. No. 2486), mit 2 Mol.-Gew. Diphenylketen in siedendem Xylol das p-Chinon-bis-diphenylmethid (STAUDINGER, *B.* **41**, 1358). Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Chinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 143). Versetzt man aber eine Lösung von Chinon in alkoh. Schwefelsäure mit Cyankalium, so bildet sich 2.3-Dicyan-hydrochinon und Hydrochinon (THIELE, MEISENHEIMER, *B.* **33**, 675; BAYER & Co., D. R. P. 117005; *C.* **1901** I, 236). Beim Erhitzen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht neben viel dunkler humusartiger Substanz Hydrochinondiacetat (SARAUW, *A.* **209**, 128; BUSCHKA, *B.* **14**, 1327). In Gegenwart von konz. Schwefelsäure bildet Chinon mit Essigsäureanhydrid Oxyhydrochinontriacetat (THIELE, *B.* **31**, 1247; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). Bei Behandlung von Chinon mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Essigsäureanhydrid erhält man Chlorhydrochinondiacetat (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 344). Chinon liefert bei Einw. von Acetylchlorid Chlorhydrochinondiacetat, 2.5-Dichlor-hydrochinon-diacetat und etwas Hydrochinondiacetat (H. SCHULZ, *B.* **15**, 654; SCHEID, *A.* **218**, 213). Acetylbromid wirkt lebhaft auf Chinon unter Entwicklung von Brom und HBr ein und liefert Bromhydrochinondiacetat und 2.5-Dibrom-hydrochinondiacetat (H. SCHULZ, *B.* **15**, 652). Thiobenzoesäure gibt mit Chinon in äther. Lösung Thiobenzoesäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester (Syst. No. 939) und Hydrochinondibenzoat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Chinon liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Harnstoff auf 140—150° die Verbindung $OC{<}{}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO$ (Syst. No. 3590) (GRIMALDI, *G.* **25** I, 79; **27** I, 240). Bei der Einw. einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid auf die alkoh. Chinonlösung erhält man Chinonmonosemicarbazon $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O$ und Chinondisemicarbazon $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 329). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat in wäßr. Lösung auf die alkoh. Lösung von Chinon in Gegenwart von wenig Salpetersäure

bildet sich das Nitrat des p-Chinon-monoguanylhydrazons; mit 2 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat entsteht das Dinitrat des p-Chinon-bis-guanylhydrazons (TH., BA., *A.* **302**, 316, 318). Bei Einw. von Rhodankalium auf eine Lösung von Chinon in Eisessig und Salzsäure erhält man Monothiocarbamidsäure-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 1092) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Behandelt man Chinon, gelöst in Äther, unter Zusatz von 25 $^0/_0$iger Essigsäure mit einer wäßr. Kaliumxanthogenatlösung, so resultiert Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[2.5-dioxy-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 1092) (B. A. S. F., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Bei Einw. von trithiokohlensaurem Natrium auf Chinon, gelöst in Äther-Eisessig, entsteht Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfid (Bd. VI, S. 1092) (B. A. S. F., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Chinon kondensiert sich mit der äquimolekularen Menge Acetessigester beim Erwärmen mit einer 50 $^0/_0$igen alkoh. $ZnCl_2$-Lösung zu 5 oder 6-Oxy-2-methyl-cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2614) (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 80; GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 246). Mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester gibt Chinon beim Erwärmen mit 50 $^0/_0$iger alkoh. $ZnCl_2$-Lösung die Verbindung der nebensteh. Formel (Syst. No. 2874) (v. PECHMANN, *B.* **21**, 3005; IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 78; GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 251). Chinon gibt mit

```
C2H5·O2C·C————/\——O—C·CH3
          ||   |  |       |
     CH3·C—O—\/  ———C·CO2·C2H5
```

Camphan-sulfinsäure-(2) 2-[2.5-Dioxy-phenylsulfon]-camphan $C_{10}H_{17}\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 1091) (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2349). Benzolsulfinsäure erzeugt mit der gleichmolekularen Menge Chinon in wäßr. Lösung Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 1091) (HINSBERG, *B.* **27**, 3259).

Beim Erwärmen von Chinon mit 10 $^0/_0$iger Dimethylaminlösung bildet sich 2.5-Bis-dimethylamino-benzochinon-(1.4) (MYLIUS, *B.* **23**, 2794). Chinon liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415), neben Hydrochinon (KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 178). Erwärmt man Chinon mit ca. 2 Tln. Anilin in 20 Tln. Eisessig kurze Zeit, so erhält man das Monoanil des 2.5-Dianilino-benzochinons-(1.4) neben diesem selbst (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 787). Chinon bildet mit o- und p-Nitroanilin in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur additionelle Verbindungen (Syst. No. 1671) (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1974). Erhitzt man 3 Tle. Chinon mit 2,5 Tln. o-Nitro-anilin in Eisessig, so erhält man 2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (LEICESTER, *B.* **23**, 2794; *Chem. N.* **74**, 236). Chinon liefert mit der äquimolekularen Menge Benzidin in Chloroform die Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (s. bei Benzidin, Syst. No. 1786) (FECHT, *B.* **41**, 2986). Die Einw. von o-Amino-phenol auf Chinon s. S. 612. Bei der Einw. von Chinon auf o-Anisidin entsteht neben Hydrochinon 2.5-Bis-[2-methoxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* **226**, 69). Mit p-Amino-phenol setzt sich Chinon in schwach saurer heißer wäßr. Lösung zu Hydrochinon und 2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) um (ZI., HE., *A.* **226**, 70). Chinon liefert mit salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol (BORSCHE, *A.* **357**, 175). Die Einw. von N-Methyl-N-phenyl-hydrazin auf Chinon s. S. 612. Bei der Einw. von salzsaurem N-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin auf Chinon entsteht das Benzoylphenylhydrazon des Chinons $OC{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C:N\cdot N{<}^{CO\cdot C_6H_5}_{C_6H_5}$ (Syst. No. 2013) (MC PHERSON, *B.* **28**, 2415; *Am.* **22**, 366). Chinon kondensiert sich mit Anthranilsäure zu 2-[2-Carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1894) und 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1901) (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] **13**, 746, 748; ASTRE, *Bl.* [3] **15**, 1025). Beim Kochen von Chinon mit Oxy-aminocarbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphthalin-Reihe in alkoh. Lösung am Rückflußkühler entstehen beizenfärbende Chinonimidfarbstoffe (v. HEYDEN, D. R. P. 119863; *C.* **1901** I, 1028). Gießt man eine äther. Chinonlösung in eiskalte äther. Diazomethanlösung (wobei ein weißer, bald gelblich werdender Niederschlag entsteht), gibt zum Reaktionsgemisch $^1/_3$ Vol. Alkohol, läßt 1 Stde. bei 0° stehen, trägt unter Schütteln in verd. Natronlauge ein und fällt die abgetrennte alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure, so erhält man die Verbindung

```
 //CH\HC/CO\CH/CH\\           //CH\HC/CO\CH/NH\
N       |     |     N   oder  N                  N
 \NH/HC\CO/CH\NH/              \NH/HC\CO/CH\CH//
```

(Syst. No. 4139) (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2295).

Physiologisches Verhalten.

Chinon riecht durchdringend (WOSKRESSENSKI, *A.* **27**, 269), stechend chlorähnlich (STENHOUSE, *A.* **89**, 248). Die Dämpfe reizen Nase und Augen (WOS., *A.* **27**, 269; WÖHLER, *A.* **51**, 149). Die wäßr. Lösung färbt die Haut braun (WÖ.). Wirkt auf Keimpflanzen, Algen, Bakterien, Mäuse, Kaulquappen sehr giftig (FURUTA, *C.* **1902** II, 385). Für Hunde bei interner Verabreichung nicht giftig (WÖ., FRERICHS, *A.* **65**, 343). Weiteres über das physiologische Verhalten des Chinons s. bei THIELE in E. ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I, 2 [Berlin 1911], S. 905.

Analytisches.

Eine wäßr. Chinonlösung färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen einer alkoh. Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbrot und scheidet unter Entfärbung stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 Liter Wasser) (LIEBERMANN, *B.* **10**, 1615 Anm. 1). Tetrahydrochinolin gibt, in Wasser suspendiert oder in alkoh., mit etwas Eisessig versetzter Lösung, mit Chinon eine tief blauviolette Färbung (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1210 Anm.). Mit salzsaurem Tetrahydroisochinolin erhält man in wäßr. Lösung eine himbeerrote Färbung, die beim Erwärmen in Karmoisin umschlägt (BA., DIE., *B.* **26**, 140). Über Farbenreaktionen des Chinons mit Proteinen, Peptonen, Aminosäuren, verschiedenen Phenolen und Phenolderivaten vgl. RACIBORSKI, *C.* **1907** I, 1595. — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1154. — Quantitative Bestimmung: Man fügt zur äther. Chinonlösung für ca. 0,2 g Chinon 1 ccm 50%ige Kaliumjodidlösung und 1 ccm 30%ige Schwefelsäure, schüttelt durch und versetzt mit konz. Dicarbonatlösung. Dann gibt man überschüssige $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung hinzu, läßt die wäßr. Schicht ab, wäscht mit Wasser nach und titriert mit $^{n}/_{10}$-Jodlösung unter Verwendung von Stärke als Indicator (WILLSTÄTTER, DOROGI, *B.* **42**, 2165; vgl. VALEUR, *C. r.* **129**, 552; *Bl.* [3] **23**, 58).

Additionelle Verbindungen des Chinons.

Verbindung von Chinon mit Zinntetrachlorid $C_6H_4O_2 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (K. H. MEYER, *B.* **41**, 2572). — Dunkelrote Blättchen; krystallisiert auch mit 1 Mol. Benzol in dunkelroten Nadeln. — Zersetzt sich im Exsiccator.

Verbindung von Chinon mit Isoamylmercaptan $C_{16}H_{28}O_2S_2 = C_6H_4O_2 + 2C_5H_{12}S$. Zur Konstitution vgl.: POSNER, *A.* **336**, 89; *J. pr.* [2] **80**, 271; MICHAEL, *J. pr.* [2] **79**, 431; WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463 Anm. 4. — *B.* Aus Chinon und Isoamylmercaptan in Ligroin (PO., LIPSKI, *A.* **336**, 156). — Dunkle Nadeln. F: 150—152°; unlöslich in Ligroin (PO., LI.). — Wird von kaltem Alkohol unter Autoxydation sofort zersetzt und liefert hierbei, wie bei der Oxydation, 2.5-Bis-isoamylthio-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 798) (PO., LI.).

Verbindung von Chinon mit Phenol, Phenochinon $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O$. Zur Konstitution vgl. VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 560; JACKSON, OENSLAGER, *B.* **28**, 1614; *Am.* **18**, 3; POSNER, *A.* **336**, 86; *J. pr.* [2] **80**, 281; WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463; K. H. MEYER, *B.* **42**, 1150; MICHAEL, *J. pr.* [2] **79**, 437. — *B.* Aus Chinon mit einer Lösung von Phenol (WICHELHAUS, *B.* **5**, 249, 846). Beim Kochen von Phenol mit einer Lösung von CrO_3 (WICH.). — *Darst.* Durch Mischen der heißen Ligroinlösungen von 1 Tl. Chinon und 2 Tln. Phenol (NIETZKI, *A.* **215**, 134; s. auch HESSE, *A.* **200**, 251). — Rote Nadeln mit grünem Reflex. F: 71° (WICH., *B.* **5**, 249). Sehr flüchtig (WICH., *B.* **5**, 259). Löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Äther (WICH., *B.* **5**, 249), sehr leicht in kochendem Petroläther (HE.). Dissoziation in organischen Lösungsmitteln: TORREY, HARDENBERGH, *Am.* **33**, 168. — Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert (WICH., *B.* **5**, 250). Gibt mit schwefliger Säure Hydrochinon (WICH., *B.* **5**, 250). Wird durch Alkalien und Säuren in seine Komponenten zerlegt (WICH., *B.* **5**, 250). Liefert mit Brom Dibromphenol, mit Salpetersäure Dinitrophenol (WICH., *B.* **5**, 250). Gibt mit Acetylchlorid Phenylacetat und Chlorhydrochinonmonoacetat (Bd. VI, S. 849) (CLERMONT, CHAUTARD, *C. r.* **102**, 1072). Färbt sich auf Zusatz von Kali blau, mit Ammoniak oder Baryt grün (WICH., *B.* **5**, 846). — $Na_2C_{18}H_{14}O_4$. *B.* Scheidet sich aus beim Eintragen einer absol.-äther. Lösung von 1,7 g Chinon in Natriumphenolatlösung, erhalten durch Lösen von 0,5 g Natrium in 2,5 g Phenol und 150 ccm absol. Äther (JACKSON, OENSLAGER, *B.* **28**, 1616; *Am.* **18**, 14). Durch Vermischen der äther. Lösungen von Phenochinon und Natriumphenolat oder Natrium-β-naphtholat (J., OE.). Schwarzblaues, amorphes, hygroskopisches Pulver. Unbeständig.

Verbindung von Chinon mit 1 Mol. Chlorphenol $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_4O_2 + C_6H_5OCl$. *B.* Aus Chinon und Chlorphenol in heißem Benzin (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1151). Aus der Verbindung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OCl$ (s. u.) beim Erwärmen mit Benzin (K. H. M.). — Orangegelbe Nadeln. F: 85°.

Verbindung von Chinon mit 2 Mol. Chlorphenol $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OCl$. *B.* Aus Chinon und etwas überschüssigem Chlorphenol in nicht zu konz. Benzinlösung (K. H. M., *B.* **42**, 1151). — Dunkelrotbraune Nadeln. F: 72°.

Verbindung von Chinon mit 1 Mol. Bromphenol $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_4O_2 + C_6H_5OBr$. *B.* Aus Chinon und Bromphenol in heißem Benzin (K. H. M., *B.* **42**, 1152). — Orangerote Nadeln. F: 77°.

Verbindung von Chinon mit 2 Mol. Bromphenol $C_{18}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OBr$. *B.* Aus Chinon und überschüssigem Bromphenol in heißem Benzin (K. H. M., *B.* **42**, 1152). — Dunkelrotbraune Nadeln. F: 62°. Schmelzfluß orange.

Verbindung von Chinon mit Pikrinsäure $C_{12}H_7O_9N_3 = C_6H_4O_2 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Aus den Komponenten in äther. Lösung (BRUNI, TORNANI, *R. A. L.* [5] **14** I, 157; *C.* **35** II, 308). — Gelbe Krystalle. F: 78—79°.

Verbindung von Chinon mit Phenylmercaptan, Thiophenolchinon, Thiophenochinon $C_{18}H_{16}O_2S_2 = C_6H_4O_2 + 2\ C_6H_6S$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *A.* **336**, 89; *J. pr.* [2] **80**, 270; WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463 Anm. 4; MICHAEL, *J. pr.* [2] **82**, 306. — *B.* Durch Vermischen der Komponenten in Ligroinlösung (TROEGER, EGGERT, *J. pr.* [2] **53**, 482). — Bronzefarbige Krystalle. Unlöslich in kaltem Ligroin; wird von den meisten üblichen Lösungsmitteln zersetzt (T., E.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 2.5-Bis-phenylthio-chinon (Po., *A.* **336**, 124). Gibt beim Stehen seiner Ligroinlösung langsam ein Gemisch von 2.5- und 2.6-Bis-phenylthio-chinon neben Hydrochinon (Po., *A.* **336**, 128), bei Behandlung mit Alkohol schnell die beiden Bis-phenylthio-chinone neben der Verbindung $C_{24}H_{14}O_4S_2$ (s. u.) (Po., *A.* **336**, 130). Liefert mit Natronlauge ein unbeständiges tiefblaues Salz (Po., *A.* **336**, 122). Die Acetylierung von Thiophenochinon liefert nur Hydrochinondiacetat (Po., *A.* **336**, 121).

Verbindung $C_{24}H_{14}O_4S_2$. *B.* Beim Übergießen von Thiophenochinon mit kaltem Alkohol, neben 2.5- und 2.6-Bis-phenylthio-chinon (POSNER, *A.* **336**, 131). — Rotbraune Kryställchen (aus Alkohol). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2.5-Bis-phenylthio-hydrochinon. Wird von siedendem Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Verbindung $C_{66}H_{48}O_6S_8$. *B.* Bei der Oxydation von Thiophenochinon bei Gegenwart eines Thiophenolüberschusses (P., *A.* **336**, 145). — *Darst.* Man löst 5,5 g Chinon in $^1/_2$ Liter CCl_4, versetzt mit 20 g Thiophenol und oxydiert nach 1 Stde. unter sorgfältigster Kühlung mit der wäßr. Lösung von 22 g Kaliumpermanganat (P.). — Rotbraune Blättchen (aus Eisessig oder viel Alkohol). F: 164°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. — Zerfällt bei der Reduktion in ein Gemisch von 2.5-Bisphenylthiohydrochinon und Tris-phenylthio-hydrochinon.

Verbindung von Chinon mit o-Kresol, o-Kresochinon $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_7H_8O$. *B.* Man vermischt die siedenden Lösungen von 2 Mol.-Gew. o-Kresol und 1 Mol.-Gew. Chinon in Petroläther (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887). — Rote Nadeln. F: 64°.

Verbindung von Chinon mit Phenol und o-Kresol, o-Kresophenochinon $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O + C_7H_8O$. *B.* Man vermischt äquimolekulare, äther. Lösungen von Chinon, Phenol und o-Kresol und verdunstet den Äther (B., *C.* **1898** I, 887). — Rotbraune Nadeln. F: 67°.

Verbindung von Chinon mit p-Kresol, p-Kresochinon $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_7H_8O$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Kresol und 1 Mol.-Gew. Chinon in Petroläther (B., *C.* **1898** I, 887). — Rote Nadeln (aus siedendem Äther). F: 62°. Löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin. Sublimiert unzersetzt.

Verbindung von Chinon mit Phenol und p-Kresol, p-Kresophenochinon $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O + C_7H_8O$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chinon, Phenol und p-Kresol in Äther (B., *C.* **1898** I, 887). — Rotbraune Nadeln. F: 48°. Zersetzlich. Löslich in Benzol, Äther und heißem Ligroin.

Verbindung von Chinon mit Benzylmercaptan $C_{20}H_{20}O_2S_2 = C_6H_4O_2 + 2C_7H_8S$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463 Anm. 4. — *B.* Aus 2 g Chinon und 4,6 g Benzylmercaptan in Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 150). — Metallisch glänzende dunkle Nädelchen. F: 160—163° (Po., L.). Unlöslich in Ligroin (Po., L.). — Liefert durch Oxydation oder Autoxydation 2.5-Bis-benzylthio-chinon (Po., L.). Die Autoxydation erfolgt beim Stehen in Ligroin langsam, beim Übergießen mit kaltem Alkohol sofort; das alkoh. Filtrat hinterläßt ein Produkt, das durch Permanganat zu der Verbindung $C_{26}H_{18}O_4S_2$ [rotbraunes Pulver (aus A.); F: 119—121°] oxydiert wird (Po., L.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Hydrochinondiacetat (Po., L.).

Verbindung von Chinon mit Phenol und Thymol, Thymophenochinon $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O + C_{10}H_{14}O$. *B.* Man vermischt äquimolekulare, äther. Lösungen von Chinon, Phenol und Thymol und läßt den Äther verdunsten (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887). — Rote Nadeln, welche sich nach etwa 2 Tagen in kleine schwärzliche Krystalle verwandeln. Schmilzt unscharf gegen 127°.

Verbindung von Chinon mit 1 Mol. α-Naphthol $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4O_2 + C_{10}H_8O$. *B.* Aus Chinon und α-Naphthol in Schwefelkohlenstofflösung (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1152). — Dunkelrote Blättchen. F: ca. 100° (Zers.).

Verbindung von Chinon mit 2 Mol. α-Naphthol $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_{10}H_8O$. *B.* Aus Chinon und α-Naphthol in heißem Benzin bei raschem Abkühlen (K. H. M., *B.* **42**, 1152). — Dunkelbraune Nadeln. Schmilzt unscharf bei 120° unter Zers.

Verbindung von Chinon mit 1 Mol. β-Naphthol $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4O_2 + C_{10}H_8O$. *B.* Aus Chinon und β-Naphthol in viel Benzin (K. H. M., *B.* **42**, 1153). — Fast schwarze, im durchfallenden Licht rote Blättchen. F: 85°.

Verbindung von Chinon mit 2 Mol. β-Naphthol $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_{10}H_8O$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1,5 g Chinon und 3 g β-Naphthol in Benzol (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 19). — Braune bronzeglänzende Tafeln (aus Benzol). F: 82°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol. — $Na_2C_{26}H_{18}O_4$. Blaugrün.

Verbindung von Chinon mit 1 Mol. Brenzcatechin $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Aus Chinon und überschüssigem Brenzcatechin in Äther beim Abdunsten (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). — Dunkelgrüne, im durchfallenden Licht rote Nadeln. Beginnt schon unter 100° zu schmelzen, ist aber erst bei 150° völlig flüssig.

Verbindung von Chinon mit 2 Mol. Brenzcatechin $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O_2$. *B.* Aus 2 g Brenzcatechin und 0,98 g Chinon in 60 ccm Benzol mit 40 ccm Petroläther (SIEGMUND, *M.* **29**, 1088, 1091; K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). — Tiefrote Nadeln (aus Benzol-Petroläther). Krystallographisches: DIETINGER, *M.* **29**, 1100. Schmilzt gegen 90° nach vorheriger Zersetzung und teilweiser Sublimation (S.). D^{20}: 1,359 (S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (S.). Olivgrün löslich in NH_3 (S.). — Wasserdampf zerlegt in Chinon und Brenzcatechin (S.).

Verbindung von Chinon mit Resorcin $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Beim Vermischen gleichmolekularer Mengen Chinon und Resorcin in heißer Benzollösung (NIETZKI, *A.* **215**, 136). — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrote Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Rhombisch (DIETINGER, *M.* **29**, 1100). Schmilzt gegen 90° unter teilweiser Zersetzung (N.). D^{20}: 1,405 (SIEGMUND, *M.* **29**, 1091). Leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol und noch weniger in Ligroin (N.).

Verbindung von Chinon mit Hydrochinon, Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$. Zur Konstitution vgl.: JACKSON, OENSLAGER, *B.* **28**, 1615; *Am.* **18**, 3; VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 560; POSNER, *A.* **336**, 90; WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463. — *B.* Bei der Oxydation von Phenol sowohl mit neutraler als auch mit schwefelsäurehaltiger Sulfomonopersäurelösung neben Brenzcatechin (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 486). Aus Chinon und Hydrochinon in wäßr. Lösung (WÖHLER, *A.* **51**, 153) oder in äther. Lösung (TORREY, HARDENBERGH, *Am.* **33**, 168). Wärmetönung bei der Bildung in wäßr. Lösung: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 204. Bildung aus Chinon durch Reduktion s. S. 611, unter Einw. reduzierender Agenzien. Bildung aus Hydrochinon durch vorsichtige Oxydation s. bei Chinon, S. 609, 610. — Rotbraune Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Rhombisch (DIETINGER, *M.* **29**, 1099). F: 171° (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1341). Sublimiert z. T. unzersetzt (Wö.; HESSE, *A.* **200**, 248). D^{20}: 1,401 (SIEGMUND, *M.* **29**, 1091). Unlöslich in Petroläther und Ligroin, äußerst wenig löslich (unter starker Zers.) in Chloroform (HE.), wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, mit braunroter Farbe, leicht in Alkohol und Äther mit gelber Farbe (Wö.). Löslich in Ammoniak mit grüner Farbe (Wö.). Absorptionsspektrum in Dampfform und in Lösungen: HARTLEY, LEONARD, *Soc.* **95**, 39, 40. Ist in alkoh. schwefelsaurer Lösung weitgehend gespalten in Chinon und Hydrochinon (HABER, RUSS, *Ph. Ch.* **47**, 297). Dissoziation in organischen Lösungsmitteln: TORREY, HARDENBERGH, *Am.* **33**, 168. — Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber ab (Wö.). Geht durch Oxydation, z. B. mit Natriumdichromat und Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* **19**, 1468) in Chinon über. Wird von schwefliger Säure und anderen Reduktionsmitteln zu Hydrochinon reduziert (Wö.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon (Wö.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° Hydrochinondiacetat neben Chinon (HE.). Beim Einleiten von HCl in eine Suspension von Chinhydron in trocknem Chloroform entstehen Hydrochinon und Chlorhydrochinon (CLARK, *Am.* **14**, 574).

Verbindung von Chinon mit Hydrochinonmonomethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 + 2C_7H_8O_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von Hydrochinonmonomethyläther und Chinon (WICHELHAUS, *B.* **12**, 1501) in heißem Petroläther (HESSE, *A.* **200**, 254). — Grünlichschwarze Prismen, metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunrot. Löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung (W.). — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure Hydrochinon und Hydrochinonmonomethyläther (W.).

Verbindung von Chinon mit Chlorhydrochinon $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_4O_2 + C_6H_5O_2Cl$. *B.* Durch Vermischen der Komponenten in Chloroformlösung (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1316). — Bronzefarbene Nadeln. F: 145°. — Zerfällt beim Kochen mit Petroläther in Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ und die Verbindung von Chlorchinon und Chlorhydrochinon $C_{12}H_8O_4Cl_2$.

Verbindung von Chinon mit 2.3-Dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4O_2 + C_{10}H_8O_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-naphthalin und Chinon in Benzol (SIEGMUND, *M.* **29**, 1097). — Schwarzrote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Wird durch NH_3 grün gefärbt.

Umwandlungsprodukte des Chinons von unbekannter Struktur.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_4S$ („Sulfohydrochinon"). *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Chinonlösung mit H_2S (WÖHLER, *A.* **69**, 294; vgl. W., *A.* **51**, 157). — Gelbliche krystallinische Masse. Schmilzt unterhalb 100° unter teilweiser Zersetzung.

Cyclopentadienchinon $C_{11}H_{10}O_2 = C_5H_5 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CO \cdot CH\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH$ (?). *B.* Durch Addition von 1 Mol.-Gew. Chinon an Cyclopentadien in Alkohol (ALBRECHT, *A.* **348**, 34). — Gelbgrüne Blättchen (aus Methylalkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erhitzen in Cyclopentadien und Chinon. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen reduziert. Zinkstaub und Essigsäure reduzieren zu Dihydrocyclopentadienchinon und zu der pinakonartigen Verbindung $C_{22}H_{22}O_4$ (S. 619). Natriumamalgam liefert in Alkohol + Eisessig festen und flüssigen Cyclopentadienylchinit (s. u. und S. 619). Gibt mit essigsaurem Hydroxylamin einen weißen, krystallinischen, mit essigsaurem Phenylhydrazin einen roten, öligen, mit Semicarbazid einen weißen, flockigen Niederschlag. Addiert Brom in Chloroformlösung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht neben anderen Produkten Hydrochinondiacetat. In der Kälte geben Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ein Monoacetylderivat. Alkoh. Kali färbt Cyclopentadienchinon tiefrot; Barytwasser und Kalilauge färben rot, NH_3 gelb. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung blaue Flocken. Beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in Eisessig entsteht eine blaue Lösung, die durch Wasser flockig braun gefällt wird.

Monoacetylderivat des Cyclopentadienchinons $C_{13}H_{12}O_3$. *B.* Durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure zur Lösung des Cyclopentadienchinons in Essigsäureanhydrid (A., *A.* **348**, 35). — Weiße Nadeln (aus Gasolin). F: 91—92°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ erzeugt Chinon. Die Lösung in Eisessig wird durch H_2SO_4 blau gefärbt. Alkoh. Kali färbt gelb.

Disemicarbazon des Cyclopentadienchinons $C_{13}H_{16}O_2N_6$ oder $C_{13}H_{16}O_2N_6 + H_2O$(?). *B.* Aus Cyclopentadienchinon und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat (A., *A.* **348**, 36). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 220° nach vorhergegangener Schwärzung. Unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, in hochsiedenden nur unter Zersetzung löslich.

Dihydrocyclopentadienchinon $C_{11}H_{12}O_2 = C_5H_5 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CO \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$ (?). *B.* Durch Reduktion von Cyclopentadienchinon mit Zinkstaub und Essigsäure neben einer pinakonartigen Verbindung $C_{22}H_{22}O_4$ (S. 619) (ALBRECHT, *A.* **348**, 37). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 34—35°. Leicht löslich in allen Mitteln, auch in viel Wasser. — Konz. Alkalien polymerisieren. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Cyclopentadien und Hydrochinon. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam festen und flüssigen Cyclopentadienylchinit $C_{11}H_{16}O_2$ (s. u.). Bildet ein Dioxim, ein Semicarbazon und ein Phenylhydrazon. Addiert in Chloroformlösung 4 At.-Gew. Brom. Gibt mit Ferrocyanwasserstoffsäure eine additionelle Verbindung. Wird durch konz. Schwefelsäure rotviolett gefärbt.

Dioxim des Dihydrocyclopentadienchinons $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_5H_5 \cdot C_6H_7(:N \cdot OH)_2$. *B.* Aus Dihydrocyclopentadienchinon, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol (A., *A.* **348**, 39). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 188°. Löslich in Säuren und Alkalien.

Polymeres Dihydrocyclopentadienchinon $(C_{11}H_{12}O_2)_x$. *B.* Aus dem Dihydrocyclopentadienchinon durch konz. Alkalien (A., *A.* **348**, 38). — Weißes Pulver. F: oberhalb 270°.

Dihydrocyclopentadienchinonoxybromid $C_{11}H_{13}O_3Br = C_{11}H_{12}O_2Br \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf Dihydrocyclopentadienchinon in Äther (A., *A.* **348**, 39). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit verkupfertem Zinkstaub und etwas Eisessig das Dihydrocyclopentadienchinon zurück. Absorbiert in Chloroformlösung noch 2 At.-Gew. Brom. Gibt in Chloroformlösung mit HBr Dihydrocyclopentadienchinondibromid (s. u.).

Dihydrocyclopentadienchinondibromid $C_{11}H_{12}O_2Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Dihydrocyclopentadienchinonoxybromids in Chloroform mit einer Lösung von HBr in Chloroform (A., *A.* **348**, 40). — Nadeln (aus Essigester). F: 138—139°.

Dihydrocyclopentadienchinonoxyd $C_{11}H_{12}O_3$. *B.* Aus Dihydrocyclopentadienchinonoxybromid und 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali (A., *A.* **348**, 41). — Schiefe Prismen (aus Methylalkohol). F: 149—150°. — Addiert HBr unter Rückbildung des Dihydrocyclopentadienchinonoxybromids.

Fester Cyclopentadienylchinit $C_{11}H_{16}O_2 = C_5H_5 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(OH) \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>CH_2$ (?). *B.* Durch Reduktion des Dihydrocyclopentadienchinons in Alkohol mit Natriumamalgam und Eisessig, neben dem flüssigen Cyclopentadienylchinit (ALBRECHT, *A.* **348**, 42). — Nadeln. F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Gasolin und CS_2. — Nimmt an der Luft Wasser auf unter Bildung des Hydrats $C_{11}H_{16}O_2 + {}^1/_2H_2O$, das bei 96—98° schmilzt. Gibt ein Dibenzoat (s. u.).

Dibenzoat des festen Cyclopentadienylchinits $C_{25}H_{24}O_4 = C_5H_5 \cdot C_6H_9(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus festem Cyclopentadienylchinit, in Pyridin gelöst, und Benzoylchlorid (A., *A.* **348**, 44). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 166—167°.

Flüssiger Cyclopentadienylchinit $C_{11}H_{16}O_2+{}^1/_2H_2O$. *B.* Neben dem festen Cyclopentadienylchinit bei der Reduktion des Dihydrocyclopentadienchinons in Alkohol mit Natriumamalgam und Eisessig (A., *A.* **348**, 44). — Flüssig.

Pinakonartiges Reduktionsprodukt des Cyclopentadienchinons $C_{22}H_{22}O_4$. *B.* Entsteht neben dem Dihydrocyclopentadienchinon (S. 618) bei der Reduktion des Cyclopentadienchinons mit Zinkstaub und Essigsäure (A., *A.* **348**, 42). — Blättchen (aus Alkohol, Essigester oder Aceton). F: 188—189°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, $KMnO_4$ in der Kälte. Gibt mit Phenylhydrazin eine tiefrote, sehr wenig lösliche Verbindung. Löst sich in konz. Schwefelsäure rotviolett.

Dicyclopentadienchinon $C_{16}H_{16}O_2 = C_5H_5\cdot HC{<}{}^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot C_5H_5$ (?). *B.* Beim Zusammengeben von 2 Mol.-Gew. Cyclopentadien mit 1 Mol.-Gew. Chinon in Alkohol oder Benzol (ALBRECHT, *A.* **348**, 47). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Mit Wasserdampf ganz wenig flüchtig. Löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in CS_2, sehr wenig in Gasolin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen, FEHLINGsche Lösung bei längerem Kochen. Bildet ein Dioxim, ein Dissemicarbazon und ein Phenylhydrazon. — Gibt mit konz. Schwefelsäure sowie mit einer Lösung von $ZnCl_2$ in Eisessig die gleichen Farbreaktionen wie Cyclopentadienchinon.

Dioxim des Dicyclopentadienchinons $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (C_5H_5)_2C_6H_6(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus Dicyclopentadienchinon, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in verd. Alkohol (A., *A.* **348**, 48). — Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 185°, ohne bis 270° zu schmelzen. Löslich in verd. Alkalien wie in Säuren.

Methoxybromid des Dicyclopentadienchinons $C_{17}H_{19}O_3Br$. *B.* Man läßt auf Dicyclopentadienchinon in alkoholfreiem Chloroform Brom einwirken, verreibt den Rückstand der Chloroformlösung mit Äther und krystallisiert das erhaltene weiße Pulver aus Methylalkohol um (A., *A.* **348**, 49). — Weiße Nadeln. F: 188°.

Äthoxybromid des Dicyclopentadienchinons $C_{18}H_{21}O_3Br$. *B.* Analog dem Methoxybromid (A., *A.* **348**, 48). — Nadeln. F: 142°.

Funktionelle Derivate des Chinons.

Benzochinon-(1.4)-monoimid, p-Chinonimid $C_6H_5ON = O:C_6H_4:NH$. *B.* Durch Schütteln einer Suspension von p-Amino-phenol in Äther mit trocknem Silberoxyd (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4606). — Farblose prismatische Krystalle oder Nädelchen (aus Äther). Riecht schwach chinonartig. Zersetzt sich beim Trocknen. Ist mit Ätherdampf flüchtig. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in CS_2. Die anfänglich fast ungefärbten wäßr. und alkoh. Lösungen werden rasch rotbraun unter Abscheidung dunkelgefärbter Produkte. Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu p-Amino-phenol reduziert. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Chinon und NH_3. Liefert mit Phenol und Alkali Indophenol, mit Dimethylanilin und Salzsäure den Farbstoff Phenolblau (Syst. No. 1769). — Färbt die Haut braun.

Benzochinon-(1.4)-mono-chlorimid, p-Chinon-mono-chlorimid, gewöhnlich schlechthin **Chinonchlorimid** genannt $C_6H_4ONCl = O:C_6H_4:NCl$. *B.* Aus Anilin mit einer Lösung von unterchloriger Säure, neben vielen anderen Produkten (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523). Aus salzsaurem p-Amino-phenol mit Chlorkalklösung (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] **8**, 2; HIRSCH, *B.* **13**, 1903; FOGH, *B.* **21**, 890; SCH., ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 435; R. MEYER, *B.* **36**, 2980). Aus salzsaurem p-Amino-phenetol mit Chlorkalklösung (SCH., *J. pr.* [2] **19**, 315). — *Darst.* Eine Lösung von 43 g salzsaurem p-Amino-phenol in 100 ccm konz. Salzsäure und 500 g Wasser fügt man langsam unter heftigem Rühren und sehr sorgfältiger Kühlung zu einer Lösung von Natriumhypochlorit, dargestellt aus 45 g NaOH und 35 g Chlor; Ausbeute fast quantitativ (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **37**, 1499). — Gelbe Krystalle (aus Gasolin) (WI., MAY.). Riecht chinonartig (SCH., BE.) und nach unterchloriger Säure (BAM., TSCHI.). F: 86° (SCH., BE.), 84,7—85° (H., *B.* **13**, 1905), 84,8° (BAM., TSCHI.). Verpufft bei höherer Temperatur (SCH., BE.). Bei vorsichtigem Erhitzen teilweise sublimierbar (H.). Nicht destillierbar, verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen (SCH., BE.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure (SCH., BE.), sowie in Chloroform (H.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure (H.). Ist in wäßr. Lösung nicht ionisiert (WALKER, *Soc.* **91**, 1054). — Wird leicht zu p-Amino-phenol reduziert, so durch Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure (SCH., BE.), durch Schwefelwasserstoff sowie durch Natriumamalgam (H.). Gibt mit SO_2 oder $NaHSO_3$ 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) (SCH., BE.; H.). Bei der Einw. von Natriumthiosulfat auf Chinonchlorimid in mineralsaurer Lösung erhält man einen schwarzen, substantiven Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 124872; *C.* **1901** II, 962). Beim Erhitzen von Chinonchlorimid mit Wasser auf

100° entstehen NH_4Cl und Chinon (H.). Läßt man eine Lösung von Chinonchlorimid in möglichst wenig Eisessig in die 16—20-fache Menge stark gekühlter konz. Salzsäure tropfen, so entsteht Trichlor-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) neben anderen Chlorsubstitutionsprodukten des p-Amino-phenols (H.). Über die Einw. von äther. oder benzolischem Chlorwasserstoff auf Chinonchlorimid vgl. WI., MAY., *B.* **37**, 1507. Beim Erhitzen von Chinonchlorimid mit Mineralsäuren, z. B. 50%iger Schwefelsäure, auf 100° entsteht ein brauner, substantiver Farbstoff (The Clayton Aniline Co., D. R. P. 106036; *C.* **1900** I, 701). Chinonchlorimid liefert beim Zusammenreiben mit Phenolen (z. B. α-Naphthol) oder aromatischen Aminen (z. B. Diphenylamin, o-Toluidin, α-Naphthylamin) (in trockner Form oder als wasserhaltige Pasten) mit oder ohne Kondensationsmittel und bei Gegenwart indifferenter Verdünnungsmittel, eventuell unter schwachem Erwärmen, indophenolartige Kondensationsprodukte, welche sich zur Überführung in Schwefelfarbstoffe eignen (WEILER-TER MEER, D. R. P. 189212; *C.* **1907** II, 1564; vgl. H.). Chinonchlorimid liefert mit Resorcin in schwefelsaurer Lösung Resorufin (Syst. No. 4251) (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* **22**, 3036). Beim Eintragen des mit wenig Wasser angeriebenen Chinonchlorimids in Dimethylanilin, welches in konz. Oxalsäurelösung gelöst wurde, entsteht das Oxalat des Phenolblaus (Syst. No. 1769) (FOGH, *B.* **21**, 889). Chinonchlorimid gibt in alkoh. Lösung mit Schwefelalkali eine rote Lösung, die durch Überschuß des Reagenses entfärbt wird (WI., MAY.). Löst man Chinonchlorimid in überschüss. Phenol und gibt dann wenig konz. Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschrot und gibt nach Verdünnen mit Kalilauge eine blaue Lösung; intensive Färbungen erhält man auch beim Ersatz des Phenols durch o-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Anilin und Naphthylamin (H.). — Chinonchlorimid färbt die Haut braun (SCH., BE.).

Benzochinon-(1.4)-diimid, p-Chinondiimid, Chinondiimid $C_6H_6N_2 = HN:C_6H_4:NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Chinondichlordiimid (S. 621) durch Behandlung der absol. äther. Lösung mit einer Lösung von 4 Mol.-Gew. HCl in absol. Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit; man erhält das freie Diimid durch Zersetzung des salzsauren Salzes in äther. Suspension mit Ammoniakgas (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **37**, 1499, 1501). Chinondiimid entsteht aus p-Phenylendiamin durch Behandlung der wäßr. Lösung (E. ERDMANN, *B.* **37**, 2909) oder der äther. Lösung (W., PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4607) mit H_2O_2. Aus p-Phenylendiamin durch Behandlung der wäßr. Lösung mit PbO_2 (E. E.). — *Darst.* Man schüttelt die äther. Lösung von p-Phenylendiamin unter Zusatz von frisch geglühtem Natriumsulfat mit dem Doppelten der theoretischen Menge Silberoxyds ca. 2 Stdn. lang, filtriert und konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade (W., PF.). — Nadeln. Ist ganz schwach gelblich (KEHRMANN, *B.* **38**, 2962). Färbt sich an der Luft rasch grau bis bräunlich gelb (W., PF.). Verträgt kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, beginnt bei schnellem Erhitzen sich bei 75° zu bräunen und schmilzt bei ca. 124° (W., PF.). Verpufft beim Zutropfen von konz. Salzsäure oder Schwefelsäure (W., PF.). Mit Ätherdampf etwas flüchtig (W., M.). Sehr leicht löslich in warmem Essigester, leicht in Chloroform und siedendem Benzol, sehr wenig in Petroläther (W., M.). — Die wäßr. Lösung scheidet beim Stehen an der Luft die Verbindung $(H_2N)_2C_6H_3\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ („v. BANDROWSKIsche Base") (Syst. No. 1800) aus (W., M.; vgl. E. E.). Wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung oder schweflige Säure zu p-Phenylendiamin reduziert (W., M.). Wird durch Natriumsulfit in p-Phenylendiamin-sulfonsäure übergeführt (E. E.), durch Behandlung der schwefelsauren Lösung mit überschüssigem Natriumdisulfit in p-Phenylendiamin-sulfonsäure und p-Amino-phenolsulfonsäure (W., M.). Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Chinon und NH_3 (W., M.; E. E.). Gibt mit Phenol in saurer Lösung einen Indophenolfarbstoff, mit Dimethylanilin und HCl einen Indaminfarbstoff (W., M.). Liefert mit Benzidin in äther. Lösung eine chinhydronartige Base $C_{18}H_{18}N_4$ (s. bei Benzidin, Syst. No. 1786) (SCHLENK, *A.* **368**, 279). — Riecht chinonartig (W., M.). Reizt zum Niesen und Husten (W., M.; E. E.). Wirkt ätzend auf die Schleimhäute (E. E.). Färbt die Haut schwarz (W., M.). Wirkt stark giftig auf Kaninchen und Hunde (E. E.; E. E., VAHLEN, *A. Pth.* **53**, 411).

$C_6H_6N_2 + 2HCl$. Blaßgelbliches Pulver oder mikroskopische Nädelchen, nur an trockner Luft einige Zeit haltbar. Wird bei ca. 200° mißfarbig, ohne bis 295° zu schmelzen. Löslich in viel kaltem Wasser ohne Färbung, die wäßr. und die alkoh. Lösung sind nicht haltbar (W., M.). — $2C_6H_6N_2 + HBr$. Eine Verbindung, in der vielleicht dieses Salz vorliegt, s. bei p-Phenylendiamin, Syst. No. 1766.

Benzochinon-(1.4)-imid-methylimid, p-Chinon-imid-methylimid $C_7H_8N_2 = HN:C_6H_4:N\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-p-phenylendiamin in siedender Gasolinlösung mit getrocknetem PbO_2 in Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat (WILLSTÄTTER, MOORE, *B.* **40**, 2671). — Farblose Prismen. F: 64—67°. Sehr unbeständig; verwandelt sich schon beim Stehen innerhalb 1 Stde. in ein braunes, teerartiges Produkt. Läßt sich aus der Lösung in Petroläther mit Wasser oder verd. Schwefelsäure vollständig ausschütteln. Konz. Schwefelsäure fällt aus der Gasolinlösung das Sulfat. Gibt mit äther. Chlorwasserstoff ein grün-

liches Additionsprodukt, das durch überschüssiges Reagens entfärbt wird. Die wäßr. Lösung des Sulfats gibt beim Erwärmen Chinon. Gibt mit Brenzcatechin eine blauviolette Fällung. — Färbt saure Lösungen von Anilin und Dimethylanilin sowie alkal. Phenollösung tiefblau. Färbt die Haut blauschwarz. — Sulfat. Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Benzochinon-(1.4)-bis-methylimid, p-Chinon-bis-methylimid $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot N:C_6H_4:N \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt die Lösung von symm. Dimethyl-p-phenylendiamin in Gasolin mit PbO_2 (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **38**, 2249). — Farblose Krystalle. Schmilzt bei 92,5—93° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol mit gelber Farbe, löslich in viel Wasser und Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich bald unter Abscheidung dunkler Produkte. — Wenig HCl erzeugt in der äther. Lösung eine rotbraune Fällung. Verpufft beim Übergießen mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure. Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung zu symm. Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert. Mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung entsteht eine anfangs grüne, dann blaue Färbung. Die verd. Lösungen färben die Haut grünschwarz.

Benzochinon-(1.4)-imid-dimethylimoniumhydroxyd, p-Chinon-imid-dimethylimoniumhydroxyd $C_8H_{12}ON_2 = HN:C_6H_4:N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Dinitrat $C_8H_{12}O_6N_4$. *B.* Entsteht beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte Lösung von 0,5 g asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin in 50 ccm Alkohol und 2,5 ccm 40%iger Salpetersäure (WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1473). — Hellgelbe Prismen. Löslich in Wasser mit schwach gelber Farbe. Zersetzt sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erhitzen. — Wird beim Kochen mit Alkohol reduziert zu WURSTERschem Rot (s. bei asymm. Dimethyl-p-phenylendiamin, Syst. No. 1768). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Formaldehyd. Vereinigt sich mit asymm. Dimethyl-p-phenylendiaminsalz zu WURSTERschem Rot.

Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, p-Chinon-bis-chlorimid, gewöhnlich „Chinondichlordiimid" genannt $C_6H_4N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:NCl$. Zur Konstitution vgl. HIRSCH, *B.* **13**, 1909. — *B.* Aus salzsaurem p-Phenylendiamin durch Behandlung der Lösung in 10 Tln. Wasser und 2 Tln. 10%iger Salzsäure mit überschüssiger Chlorkalklösung unter Kühlung (KRAUSE, *B.* **12**, 47; SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **29**, 555; *C.* **1907** II, 1504). Man läßt zu einer eisgekühlten Natriumhypochloritlösung (aus 75 g Chlor und 90 g NaOH) eine Lösung von (54 g) salzsaurem p-Phenylendiamin in (120 ccm) konz. Salzsäure und (ca. 600 g) Wasser zufließen (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **37**, 1498). Wärmetönung bei der Bildung aus salzsaurem p-Phenylendiamin und Chlor oder Hypochlorit: SWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **41**, 839; *C.* **1909** II, 2143. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt und zersetzt sich bei 126° (WI., MAY.), 124° (KR.). Verflüchtigt sich mit Wasserdampf unter teilweiser Zers. (KR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol und Eisessig, in Äther und Benzol (KR.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure und kalter rauchender Salpetersäure (KR.). Bläut Jodkalium-Stärkekleister nach Zusatz von Salzsäure (KR.). Wird durch Kochen mit Königswasser in Chloranil übergeführt (KR.). Wird von Zinnchlorür, SO_2, H_2S, Natriumamalgam zu p-Phenylendiamin reduziert (KR.). Liefert mit äther. Chlorwasserstofflösung bei Ausschluß von Feuchtigkeit das salzsaure Salz des Chinondiimids $HN:C_6H_4:NH + 2HCl$ (WI., MAY.). Gibt bei Behandlung mit wäßr. Salzsäure (D: 1,2) eso-Tetrachlor-p-phenylendiamin (KR.). Erwärmt man Chinondichlordiimid in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom unter Zusatz von Wasser, so erhält man 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-benzochinon-(1.4) (S. 642) (KR.; vgl. LING, *Soc.* **61**, 577). Chinondichlordiimid wird durch Behandlung mit Natriumthiosulfat in mineralsaurer Lösung in einen schwarzen substantiven Farbstoff übergeführt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 127834; *C.* **1902** I, 386). — Liefert beim Zusammenreiben mit Phenolen (z. B. α-Naphthol) oder aromatischen Aminen (in trockner Form oder als wasserhaltige Pasten) mit oder ohne Kondensationsmittel und bei Gegenwart indifferenter Verdünnungsmittel, eventuell unter schwachem Erwärmen, indophenolartige Kondensationsprodukte (WEILER-TER MEER, D. R. P. 189212; *C.* **1907** II, 1564). Chinondichlordiimid kondensiert sich mit β-Naphthol beim Erwärmen in Alkohol zu dem Farbsalz $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, dem als Leukoverbindung das 2-Amino-ang.-β-α-naphthophenoxazin $C_{16}H_{12}ON_2$ (Formel I) (Syst. No. 4347) entspricht (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1745; KEHRMANN, *B.* **40**, 2074). In heißer alkoh. Lösung reagiert Chinondichlordiimid mit der gleichmolekularen Menge Orcin unter Bildung des Farbsalzes (salzsauren Orcirufamins), dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-7-amino-4-methyl-phenoxazin (Formel II) (Syst. No. 4382)

I. [Strukturformel: NH, O, ·NH₂] II. [Strukturformel: CH₃, NH, HO·, O, ·NH₂] III. [Strukturformel: N, N, ·NH₂]

entspricht (NIETZKI, MÄCKLER, *B.* **23**. 724). Chinondichlordiimid reagiert mit Anilin unter Bildung von Azophenin [2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-bis-phenylimid] (Syst. No. 1874) (SCHAPOSCHNIKOW, *C.* **1907** II, 1504). Beim Erwärmen von Chinondichlordiimid mit 1 Mol.-

Gew. β-Naphthylamin in alkoh. Lösung entsteht salzsaures 2-Amino-ang.-naphthophenazin (Formel III) (Syst. No. 3722) (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1599). Analog gewinnt man aus Chinondichlordiimid mit N-Äthyl-β-naphthylamin 2-Amino-ang.-naphthophenazin-11-chloräthylat (Formel IV) (Syst. No. 3722) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2759; SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **30**, 547; *C.* **1898** II, 919) und mit N-Phenyl-β-naphthylamin das entsprechende 11-Chlorphenylat (salzsaures Isorosindulin, Syst. No. 3722) (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1601; O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2753). Mit β.β-Dinaphthylamin reagiert Chinondichlordiimid in Eisessig unter Bildung von Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amin und geringen Mengen eines safraninähnlich färbenden Farbstoffs (SCHAPOSCHNIKOW, GOLEW, *C.* **1905** II, 330). — Chinondichlordiimid riecht eigentümlich aromatisch; bewirkt Brennen auf der Haut und färbt sie dauernd braun (KR.). Gibt in alkoh. Lösung mit Schwefelalkali eine rote Lösung, die durch einen Überschuß des Reagens entfärbt wird (WI., MAY.).

IV. [Strukturformel: N, N, $\cdot NH_2$, Cl C_2H_5]

Benzochinon-(1.4)-monoxim, p-Chinon-monoxim (gewöhnlich schlechthin **Chinonoxim** genannt) bezw. **4-Nitroso-phenol, p-Nitroso-phenol** $C_6H_5O_2N = O:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot NO$. Ist in gesättigter Benzollösung zu 50% dimolekular, in äther. Lösung ganz monomolekular (SLUITER, *R.* **25**, 10). — Zur Konstitution der freien Verbindung und ihrer Metallsalze vgl.: FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3105; HAN., BARTH, *B.* **35**, 219; HARTLEY, *Soc.* **85**, 1016; VIDAL, *C.* **1905** I, 1316; *Ch. Z.* **29**, 486; SL., *R.* **25**, 8.

Bildung. Bei ca. 12-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Tl. Chinon in 300 Tln. Wasser mit einer Lösung von 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 213). Aus Phenol durch Behandlung der wäßr. Lösung mit KNO_2 und Essigsäure unter Kühlung (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 967). Wärmetönung bei der Bildung aus Phenol, $NaNO_2$ und Essigsäure: SWIETOSŁAWSKI, Ж. **41**, 587; *C.* **1909** II, 1304. Durch Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf Phenol in wäßr. Lösung (STENHOUSE, GROVES, *A.* **188**, 360). Bei gelindem Erwärmen einer wäßr. Phenollösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einem Hydroxylaminsalz (WURSTER, *B.* **20**, 2632). Bei der Einw. wäßr. Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1939, 1955). Durch Einw. verd. Schwefelsäure auf eine methylalkoholische Lösung von p-Nitroso-anisol (BAEYER, KNORR, *B.* **35**, 3035). Beim Kochen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit verd. Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 811). Analog aus p-Nitroso-diäthylanilin durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit sehr verd. Natronlauge (KOPP, *B.* **8**, 622). Bei der Oxydation von p-Amino-phenol mittels Sulfomonopersäure in äther. Lösung, neben p-Nitro-phenol (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 479).

Darstellung. Man tröpfelt ein Gemisch aus 150 g H_2SO_4 und 400 ccm Wasser in eine auf 7—8° gehaltene Lösung von 60 g Phenol, 27 g NaOH und 54 g $NaNO_2$ in 1500 ccm Wasser, filtriert nach 2 Stdn. den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eiswasser und nimmt ihn mit Äther auf (BRIDGE, *A.* **277**, 85). Darstellung von Chinonoxim aus p-Nitroso-dimethylanilin: BAEYER, CARO, *B.* **7**, 964; TER MEER, *B.* **8**, 623.

Physikalische Eigenschaften. Fast farblose Nadeln (aus siedendem Wasser bei raschem Erkalten) (TER MEER, *B.* **8**, 623); gelblichweiße Nadeln (aus Aceton + Benzol) (BAMBERGER, *B.* **33**, 1955). Rhombisch bipyramidal (HINTZE, *B.* **7**, 964; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 102), monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **42**, 254). Beginnt, in ein auf 115° vorgewärmtes Bad getaucht, sich von ca. 124° an unter schnell zunehmender Dunkelfärbung zu zersetzen, und schäumt bei ca. 144° auf (BAMBERGER, *B.* **33**, 1955). Ziemlich löslich in Wasser, in heißem leichter als in kaltem, leicht löslich in Alkoholen, Äther, Aceton, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen (TER MEER, *B.* **8**, 623). Die Lösungen in dissozierenden Mitteln (Wasser, Alkohol, Äther) sind grün, die Lösungen in anderen Solvenzien wie Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mehr gelblich (SLUITER, *R.* **25**, 10). Absorptionsspektrum: BALY, EDWARDS, STEWART, *Soc.* **89**, 522. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 715,5 Cal., bei konstantem Druck: 715,4 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 515; *A. ch.* [7] **21**, 536). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 33×10^{-8} (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3105; vgl. auch TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727). Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 231. Chinonoxim wird in Benzollösung durch NH_3 gar nicht, in äther. Lösung nur sehr langsam als Ammonsalz gefällt (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3106). Leicht löslich in Alkalien und Erdalkalien mit rotbrauner Farbe; wird daraus durch Säuren unverändert als fast weißer amorpher Niederschlag gefällt (TER MEER, *B.* **8**, 623). Die Lösung der Alkalisalze ist völlig neutral, in konz. Zustand rotbraun; wird beim Verdünnen grünlich (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3105).

Chemisches Verhalten. Reines Chinonoxim läßt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz (TER MEER, *B.* **8**, 623). Chinonoxim wird

durch konzentrierte Salpetersäure oder alkalische Ferricyankaliumlösung zu p-Nitro-phenol oxydiert (BAEYER, CARO, *B.* 7, 965). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure p-Amino-phenol (BAEYER, CARO, *B.* 7, 965). Liefert bei der Reduktion mit Eisen oder mit Eisen und Säure nur wenig p-Amino-phenol und reichliche Mengen eines braunen amorphen Produktes; bei der Reduktion mit alkal. Mitteln (Schwefelnatrium) entsteht dagegen p-Amino-phenol als Reaktionsprodukt (VIDAL, *C.* **1905** I, 1316; *Ch. Z.* **29**, 486). Verhalten von Chinonoxim in der Schwefelalkalischmelze s. u. Durch Einw. von schwefliger Säure oder von Disulfiten entstehen 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und α-p-Amino-phenoldisulfonsäure (Syst. No. 1926) (GEIGY & Co., D. R. P. 71368; *Frdl.* **3**, 57). Reduktion von Chinonoxim durch Phenylhydrazin s. S. **624**. Chinonoxim scheint Chlor und Brom zu addieren; die entstehenden Produkte sind aber sehr unbeständig (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 574). Versetzt man eine Lösung von 1 g Chinonoxim in 500 ccm Wasser mit 5 ccm Salzsäure (D: 1,185) und tropft Chlorkalklösung hinzu, bis deutlicher Geruch nach unterchloriger Säure auftritt, so erhält man den Unterchlorigsäureester des Chinonoxims $O:C_6H_4:N\cdot OCl$ (MÖHLAU, *B.* **19**, 281). Behandelt man Chinonoxim in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Brom, so erhält man 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 674) neben anderen Produkten (BRIDGE, *A.* **277**, 102). Auch die Einw. von Kaliumhypobromitlösung auf alkal. Chinonoximlösung führt zum 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (FORSTER, ROBERTSON, *Soc.* **79**, 687). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine äther. Lösung von Chinonoxim entsteht p-Oxy-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2199) (JAEGER, *B.* **8**, 894). Chinonoxim (10 g) liefert bei der Einw. von (30 g) Stickstofftetroxyd in äther. Lösung 2.4-Dinitro-phenol (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 306). Chlorwasserstoff, in eine äther. Lösung von Chinonoxim geleitet, erzeugt Dichlor-4-amino-phenol vom Schmelzp. 175° (Syst. No. 1852) neben Chlorphenol (J., *B.* **8**, 895). Trägt man eine essigsaure Lösung von Chinonoxim in konz. Salzsäure ein, so entsteht Trichlor-4-amino-phenol, nachgewiesen als Trichlor-phenol durch Diazotieren des Reaktionsproduktes und Verkochen mit Alkohol (HIRSCH, *B.* **13**, 1908). Beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren erfolgt heftige Zersetzung unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 811; JAEGER, *B.* **8**, 895). Darst. eines substantiven, braunen Farbstoffs durch Erhitzen von Chinonoxim mit 50%iger Schwefelsäure: The Clayton Aniline Co., D. R. P. 106036; *C.* **1900** I, 701. Chinonoxim liefert mit Natriumthiosulfatlösung ein farbloses Zwischenprodukt (Thiosulfonsäure), das beim Erhitzen mit Chinonoxim und Mineralsäure unter Entwicklung von SO_2 einen schwarzen Farbstoff gibt; letzteren erhält man daher auch direkt beim Erhitzen von Chinonoxim mit Natriumthiosulfat und Mineralsäure (The Clayton Aniline Co., D. R. P. 106030; *C.* **1900** I, 700). Erhitzt man Chinonoxim mit Kali auf 180°, so wird p-Azophenol $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 2112) gebildet (JAEGER, *B.* **8**, 1499). Durch Verschmelzen von Chinonoxim mit 4 Tln. Schwefelnatrium bei 130° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Schwefel auf 150—175° erhält man einen schwarzen, substantiven Schwefelfarbstoff (Soc. St. Denis, VIDAL, D. R. P. 90369; *Frdl.* **4**, 1051). Erhitzt man Chinonoxim mit einer beschränkten Menge Schwefelnatrium (50% der zur Reduktion zu p-Amino-phenol erforderlichen Menge) auf 140—190°, so entsteht ein Produkt, das durch Behandlung mit Schwefel allein oder Schwefel und Natriumhydroxyd oder Schwefelnatrium in einen schwarzen substantiven Farbstoff übergeht (JUNIUS, VIDAL, D. R. P. 169856; *C.* **1906** I, 1811). Bei 3/4-stdg. Digerieren von 1 Tl. Chinonoxim mit 5 Tln. Salmiak, 10 Tln. Ammoniumacetat und etwas Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade entsteht p-Chinon-imid-oxim (p-Nitroso-anilin) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2475; **21**, 684; O. FISCHER, *A.* **286**, 151). Chinonoxim liefert in wäßr., salzsäurehaltiger Lösung beim Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin Chinondioxim (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 616; NI., GUITERMAN, *B.* **21**, 429). Chinonoxim reagiert mit salzsaurem Semicarbazid in alkoh.-wäßr. Lösung unter Bildung von p-Chinon-oxim-semicarbazon (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 331).

Bei Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Kalilauge auf Chinonoxim entstehen dessen Methyläther (S. 624) und N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 296). Übergießt man Chinonoxim mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol, so erhält man Dichlor-4-amino-anisol (Syst. No. 1852) (JAEGER, *B.* **8**, 897). Einw. von α-Naphthol auf Chinonoxim in Gegenwart von wäßr. Ammoniak in Aceton: A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1045. Beim Erwärmen von Chinonoxim mit β-Naphthol in Eisessiglösung mit $ZnCl_2$ bildet sich ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2-Oxy-ang.-β-α-naphthophenoxazin nebenstehender Formel (Syst. No. 4228) entspricht (O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1807). Nimmt man diese Kondensation mit konz. Salzsäure vor, so entsteht die Verbindung $C_{26}H_{15}O_3N$ (S. 624) (O. F., H., *B.* **36**, 1814). Beim Erwärmen von Chinonoxim mit Resorcin und konz. Schwefelsäure bildet sich Resorufin (Syst. No. 4251) (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* **22**, 3035). Chinonoxim kondensiert sich mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in alkoh. Lösung zum Monoxim des [Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinons $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(:O):N\cdot OH$ (Syst.

No. 1874) (MÖHLAU, *B.* **31**, 2352; MÖ., KLOPFER, *B.* **32**, 2153). Beim Erhitzen von Chinonoxim mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat $O:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (BRIDGE, *A.* **277**, 93). Chinonoxim kondensiert sich mit Verbindungen, die eine saure Methylengruppe enthalten, wie Cyanacetamid, Acetessigester, Benzylcyanid und 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon zu Produkten, aus denen durch Säuren p-Amino-phenol abgespalten wird (SACHS, D. R. P. 121974; *C.* **1901** II, 70). Beim Erwärmen von Chinonoxim mit essigsaurem Anilin auf dem Wasserbade entstehen p-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) und Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$ (Syst. No. 1874) (KIMICH, *B.* **8**, 1027). Letzteres bildet sich in größerer Menge, wenn man Chinonoxim mit salzsaurem Anilin 24 Stdn. auf 100° erhitzt (WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 115). Beim Erwärmen von Chinonoxim und N-Äthyl-β-naphthylamin mit Alkohol und Salzsäure entsteht das 11-Chloräthylat des 2-Oxy-ang.-naphthophenazins nebenstehender Formel (Syst. No. 3516) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2759). Analog verläuft die Reaktion mit N-Phenyl-β-naphthylamin (O. F., H., *B.* **29**, 2755). Chinonoxim reagiert mit N-Phenyl-hydroxylamin unter Bildung von p-Oxy-azoxybenzol (BAMBERGER, *B.* **35**, 1625). Von Phenylhydrazin wird Chinonoxim in äther. Lösung zu p-Amino-phenol und 4.4'-Dioxy-azoxybenzol (Syst. No. 2212) reduziert (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2616). Arbeitet man in Benzollösung unter Verwendung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so ist p-Amino-phenol außer etwas Harz das einzige Reaktionsprodukt (PLANCHER, *G.* **25** II, 383). Chinonoxim reagiert mit salzsaurem asymm. Benzoyl-phenylhydrazin in wäßr. Alkohol unter Bildung von p-Chinon-oxim-[benzoyl-phenyl-hydrazon] $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (BORSCHE, *A.* **343**, 199). Gibt mit salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung p-Chinon-oxim-[o-nitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 2188) (BORSCHE, *A.* **357**, 182). Bei der Einw. von Diazomethan auf Chinonoxim in äther. Lösung bilden sich der Methyläther des Chinonoxims und N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 296). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf alkal. Chinonoximlösung entstehen 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Syst. No. 675), 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Syst. No. 683) und andere Produkte (BORSCHE, *B.* **32**, 2935; *A.* **312**, 211).

Nachweis und Bestimmung. Löst man Chinonoxim in überschüssigem Phenol und gibt wenig konz. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrote Lösung, die nach Zusatz von Wasser durch Kali blau wird („LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion") (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 966; vgl. LIEBERMANN, *B.* **7**, 247). — Quantitative Bestimmung von Chinonoxim durch Messung des bei Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung freiwerdenden Stickstoffs: CLAUSER, *B.* **34**, 889.

Salze. Literatur über die Konstitution s. S. 622. Ammoniumsalz. *B.* Durch Fällen der äther. Lösung des Chinonoxims mit NH_3 (TER MEER, *B.* **8**, 624). Blättrig grüne Krystalle (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3106). Verliert an der Luft oder im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 alles NH_3 (TER MEER; SLUITER, *R.* **25**, 9). — $NaC_6H_4O_2N + 2\,H_2O$ (T. M., *B.* **8**, 623) oder $2^1/_2 H_2O$ (F., H., *B.* **32**, 3105). Rote Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). In Wasser äußerst leicht löslich; löst sich in Alkohol mit rotbrauner, in dünner Schicht gelbgrüner Farbe, in Aceton mit blaugrüner Farbe; unlöslich in Äther (T. M.). Wird bei 100° wasserfrei und dunkelbraun; nimmt an der Luft wieder Wasser auf und regeneriert das heller gefärbte wasserhaltige Salz (F., H.). — $KC_6H_4O_2N + H_2O$. Grün. Wird bei 100° wasserfrei und rot (F., H., *B.* **32**, 3106; SL., *R.* **25**, 10). — $AgC_6H_4O_2N + H_2O$. Brauner amorpher Niederschlag oder violettschwarze Krystalle (T. M., *B.* **8**, 624). — $Ba(C_6H_4O_2N)_2$ (bei 100°). Rote Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (T. M., *B.* **8**, 624).

Verbindung $C_{26}H_{15}O_3N$ („Naphtholonaphthophenoxazon"). *B.* Aus β-Naphthol und Chinonoxim in Eisessig + konz. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **36**, 1814). — Bronzeglänzende Prismen (aus Pyridin + etwas Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol mit roter, in Benzol und Äther mit braunroter Farbe; löslich in heißen Alkalien unter Zersetzung mit grünlichgelber Nuance. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Zusatz von Wasser violett, dann rot unter Abscheidung brauner Flocken. Beim Erhitzen mit Eisessig + konz. Salzsäure auf 150—160° entsteht neben anderen Produkten β-Naphthol.

Benzochinon-(1.4)-monoxim-methyläther, p-Chinon-monoxim-methyläther $C_7H_7O_2N = O:C_6H_4:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chinonoxims und Methyljodid in Äther (BRIDGE, *A.* **277**, 86). Aus Chinonoxim mit Methyljodid und Kalilauge, neben N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **31**, 296). Neben letzterem auch bei Einw. von Diazomethan auf Chinonoxim (v. P., S.). Aus Chinon und salzsaurem α-Methyl-hydroxylamin in wäßr. Lösung (B.). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin) von starkem, aromatischem Geruch (B.). F: 83° (B.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (B.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser, nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser und Ligroin (B.). — Addiert 2 At.-Gew. Chlor in Chloroformlösung zu

4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-methyläther (S. 574); reagiert entsprechend mit Brom (B.).

Benzochinon-(1.4)-monoxim-äthyläther, p-Chinon-monoxim-äthyläther $C_8H_9O_2N = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chinonoxims mit Äthyljodid in Äther (BRIDGE, *A.* **277**, 92). — Gelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 30°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich, am wenigsten in kaltem Wasser und Ligroin.

Benzochinon-(1.4)-monoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, p-Chinon-monoxim-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{12}H_7O_6N_3 = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Chinonoxim und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 144765; *C.* **1903** II, 1040). — Krystallinisch. F: 165°. In verd. Säuren und Alkalien unlöslich. — Bei gelinder Reduktion z. B. durch Schwefelalkalien, entstehen p-Amino-phenol und 2.4-Dinitro-phenol bzw. dessen Reduktionsprodukte. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff.

Benzochinon-(1.4)-monoxim-benzyläther, p-Chinon-monoxim-benzyläther $C_{13}H_{11}O_2N = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chinonoxims in Äther mit Benzylchlorid oder aus dem Natriumsalz des Chinonoxims mit Benzylchlorid in alkoh. Lösung (BRIDGE, *A.* **277**, 94). Aus Chinon und salzsaurem α-Benzyl-hydroxylamin (B.). — Gelbe Tafeln (aus Ligroin). Geruchlos. F: 63,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Gibt bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure p-Amino-phenol und Benzylchlorid.

Benzochinon-(1.4)-monoxim-acetat, p-Chinon-monoxim-acetat $C_8H_7O_3N = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chinonoxims mit Acetylchlorid in Äther (BRIDGE, *A.* **277**, 92). Aus Chinonoxim bei 1½-stdg. Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (B.). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). Geruchlos. F: 107°. Kaum löslich in Wasser. Die äther. und alkoh. Lösungen sind grün.

Benzochinon-(1.4)-monoxim-carbonsäuremethylester, p-Chinon-monoxim-carbonsäuremethylester $C_8H_7O_4N = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BRIDGE, *A.* **277**, 83. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Chinonoxims mit Chlorameisensäuremethylester und trocknem Äther (oder Chloroform) (WALKER, *B.* **17**, 400). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 137° (W.). Schwer löslich in Äther (W.).

Benzochinon-(1.4)-monoxim-carbonsäureäthylester, p-Chinon-monoxim-carbonsäureäthylester $C_9H_9O_4N = O:C_6H_4:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BRIDGE, *A.* **277**, 83. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Chinonoxims mit Chlorameisensäureäthylester in trocknem Äther (oder Chloroform) (WALKER, *B.* **17**, 400). Aus dem Silbersalz des Chinonoxims mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (B., *A.* **277**, 93). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 110° (B.), 109° (W.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, weniger in (Äther (W.).

Benzochinon-(1.4)-monoxim-hypochlorit, p-Chinon-monoxim-hypochlorit $C_6H_4O_2NCl = O:C_6H_4:N \cdot OCl$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 1 g Chinonoxim in 500 g Wasser mit 5 ccm Salzsäure (D: 1,185) und dann mit Chlorkalklösung, bis der Geruch nach ClOH deutlich auftritt (MÖHLAU, *B.* **19**, 281). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Sehr unbeständig; verliert schon an der Luft ClOH. Explodiert beim Erwärmen auf 70° oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. Scheidet aus KI Jod ab. Alkalien spalten Chinonoxim ab. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser erfolgt Abspaltung von Chinon. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Benzochinon-(1.4)-imid-oxim, p-Chinon-imid-oxim bezw. p-Nitroso-anilin $C_6H_6ON_2 = HN:C_6H_4:N \cdot OH$ bezw. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Bei ¾-stdg. Digerieren von 1 Tl. Chinonoxim mit 5 Tln. NH_4Cl, 10 Tln. Ammonacetat und etwas Ammoncarbonat auf dem Wasserbade (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2475; **21**, 684); man gießt die Schmelze in Wasser, löst den Niederschlag in verd. Schwefelsäure und fällt das Filtrat durch NH_3 (O. F., *A.* **286**, 151). — Stahlblaue Nadeln (aus Benzol). F: 173—174° (O. F., H., *B.* **20**, 2475). Löslich in Wasser mit grüner Farbe (O. F., H., *B.* **20**, 2475). — Wird in wäßr. Lösung von Permanganatlösung zu p-Nitro-anilin oxydiert (O. F.). Wird von Zinn und Salzsäure glatt zu p-Phenylendiamin reduziert (O. F., H., *B.* **21**, 684), desgleichen von Zinkstaub und Wasser, sowie von Natriumamalgam (O. F.). Verbindet sich mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung zu Chinondioxim (O. F., H., *B.* **21**, 685). Beim Behandeln der salzsauren Lösung mit $NaNO_2$ entsteht zunächst p-Amino-benzoldiazoniumchlorid und dann p-Phenylen-bis-diazoniumchlorid (O. F.). Wird durch Kochen mit Natronlauge in NH_3 und Chinonoxim zerlegt (O. F., H., *B.* **20**, 2475). Kondensiert sich mit Orcin zu Orcirufamin (Syst. No. 4382)

(O. F.). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd bei 100° zu der o-Oxy-benzal-Verbindung des p-Nitroso-anilins $ON\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1671) (O. F.). Schüttelt man p-Chinon-imid-oxim, in kalter verd. Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Benzoylchlorid, so entsteht das Dibenzoat des p-Chinon-imid-oxims (Syst. No. 929); bei Verwendung stärkerer Natronlauge und Vermeiden von Kühlung resultiert das Benzoat des Chinonoxims (Syst. No. 929) (O. F.). Gibt beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—100° Azophenin (O. F., H., *B.* **21**, 686). — Bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf p-Chinon-imid-oxim in verd. alkoh. Lösung entstehen die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 2242) und p-Phenylendiamin (O. F., H., *B.* **21**, 685; O. F., WACKER, *B.* **21**, 2609; BAMBERGER, Privatmitteilung vom 7. VII. 1912[1]). Von freiem Phenylhydrazin in Äther wird p-Chinon-imid-oxim lediglich zu p-Phenylendiamin reduziert (O. F., WA., *B.* **21**, 2610). Mit essigsaurem asymm. Methylphenylhydrazin reagiert salzsaures p-Chinon-imid-oxim in Wasser unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N\underset{O}{-}N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 2242a) (O. F., WA., *B.* **22**, 624; BAMB., Privatmitteilung[1])). — $2C_6H_6ON_2+H_2SO_4$. Gelblichweiße Prismen (O. F.). — Oxalat $2C_6H_6ON_2+C_2H_2O_4$. Grünliche Kryställchen (aus Alkohol) (O. F.). — Pikrat $C_6H_6ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Bräunliche Krystallmasse (O. F.). — $NaC_6H_5ON_2+2H_2O$. *B.* Durch Versetzen einer alkoh. Lösung von p-Chinon-imid-oxim mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. NaOH in absol. Alkohol und Zusatz von Äther (O. F., H., *B.* **21**, 684). Gelber krystallinischer Niederschlag.

Benzochinon-(1.4)-methylimid-oxim, p-Chinon-methylimid-oxim bezw. p-Nitroso-N-methyl-anilin $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Methylphenylnitrosamin (Syst. No. 1666) in 2 Tln. Äther mit 4 Tln. kalt mit HCl gesättigtem absol. Alkohol scheidet sich salzsaures p-Nitroso-N-methyl-anilin aus; man zersetzt es in wäßr. Lösung mit Soda oder NH_3 (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2991). — Blauschillernde Blätter (aus Benzol). F: 118° (O. F., H.), 114,5—115° (BAMBERGER, *B.* **27**, 373 Anm. 3). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und in Ligroin (O. F., H.). Leicht löslich in kalter verd. Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar (O. F., H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. Besitzt basische und saure Eigenschaften und zeigt als Base k bei 25°: $1,63\times10^{-10}$; als Säure k bei 6°: $1,12\times10^{-13}$ (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). — Gibt bei der Reduktion N-Methyl-p-phenylendiamin (O. F., H., *B.* **19**, 2992). Gibt, in salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ behandelt, Methyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin (O. F., H.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in Chinonoxim und Methylamin (O. F., H.). Kondensation von p-Nitroso-N-methyl-anilin mit Gallussäure oder Derivaten derselben zu Gallocyaninfarbstoffen: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 201906; *C.* **1908** II, 1309. p-Nitroso-N-methyl-anilin kondensiert sich in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Soda mit Benzylcyanid zu dem Azomethin $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1773) und mit Cyanessigester in analoger Weise zu der Verbindung $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1773) (SACHS, BRY, *B.* **34**, 120).

Salzsaures Salz. Gelbe Nadeln (O. F., H., *B.* **19**, 2991). — Natriumsalz $C_7H_8ON_2+NaOH$. *Darst.* Man versetzt eine konz. alkoh. Lösung von p-Chinon-methylimid-oxim mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge und fügt Äther hinzu (O. F., H., *B.* **20**, 1252). Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser sofort in seine Bestandteile zerlegt.

Chlormethylat des p-Chinon-methylimid-oxims $C_8H_{11}ON_2Cl = Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot OH$ ist desmotrop mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin $ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2+HCl$, Syst. No. 1671; daselbst auch analoge Verbindungen.

Benzochinon-(1.4)-äthylimid-oxim, p-Chinon-äthylimid-oxim bezw. p-Nitroso-N-äthyl-anilin $C_8H_{10}ON_2 = C_2H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Stehen von Äthylphenylnitrosamin mit absol. Alkohol, der in der Kälte mit HCl gesättigt ist (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2993; O. F., *A.* **286**, 156). — Grüne Blätter (aus Benzol). F: 78° (O. F., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser (O. F., H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 53. — Wird von Zinn + Salzsäure in N-Äthyl-p-phenylendiamin umgewandelt (O. F., H.). Gibt, in schwefelsaurer Lösung mit $NaNO_2$ behandelt, Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin (Syst. No. 1671) (O. F.). Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Chinonoxim und Äthylamin (O. F., H.). — Verwendung zur Darstellung von Rhodulinrot B: *Schultz, Tab.* No. 684. — $C_8H_{10}ON_2+HCl$. Nadeln (O. F., H.). — Oxalat $C_8H_{10}ON_2+C_2H_2O_4$. F: 124° (O. F.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 131° (O. F.). — $3C_8H_{10}ON_2+AgNO_3$. Dunkelgrüne metallglänzende Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 121° (Zers.) (O. F.).

---

[1]) Vgl. dazu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **92**, 60) und von BAMBERGER (*A.* **420**, 137).

Chloräthylat des p-Chinon-äthylimid-oxims $C_{10}H_{15}ON_2Cl = Cl(C_2H_5)_2N:C_6H_4:N\cdot OH$ ist desmotrop mit salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin $ON\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2 + HCl$, Syst. No. 1671; daselbst auch analoge Verbindungen.

Benzochinon-(1.4)-propylimid-oxim, p-Chinon-propylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-propyl-anilin** $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Tl. Propylphenylnitrosamin in 2 Tln. Äther mit 4 Tln. in der Kälte mit HCl gesättigten Alkohols; man filtriert nach 2 Stdn. das salzsaure Salz ab und zerlegt es durch NH_3 (WACKER, *A.* **243**, 291). — Stahlblaue Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 59°. Leicht löslich mit grüner Farbe in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Propylamin und Chinonoxim. — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln.

Chlormethylat des p-Chinon-propylimid-oxims $C_{10}H_{15}ON_2Cl = Cl(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(CH_3)N:C_6H_4:N\cdot OH$ ist desmotrop mit salzsaurem p-Nitroso-N-methyl-N-propyl-anilin, $ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 + HCl$, Syst. No. 1671.

Chlorpropylat des p-Chinon-propylimid-oxims $C_{12}H_{19}ON_2Cl = Cl(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N:C_6H_4:N\cdot OH$ ist desmotrop mit salzsaurem p-Nitroso-N.N-dipropyl-anilin $ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2 + HCl$, Syst. No. 1671.

Benzochinon-(1.4)-isobutylimid-oxim, p-Chinon-isobutylimid-oxim bezw. **p-Nitroso-N-isobutyl-anilin** $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Durch Vermischen einer äther. Lösung des Isobutylphenylnitrosamin mit alkoh. Salzsäure und Zerlegen des ausgeschiedenen salzsauren Salzes mit NH_3 (WACKER, *A.* **243**, 298). — Stahlblaue Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln.

Benzochinon-(1.4)-acetimid-oxim, p-Chinon-acetimid-oxim bezw. **p-Nitroso-acetanilid** $C_8H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Aus N-Acetyl-p-phenylendiamin in Wasser mittels CAROscher Säure, neben dem dimeren p-Nitroso-acetanilid (s. u.) (CAIN, *Soc.* **93**, 682). Man elektrolysiert p-Nitro-acetanilid in fast neutraler (schwach essigsaurer) Lösung und fügt zu der hierbei erhaltenen Lösung von p-Hydroxylamino-acetanilid $HgCl_2$ und Natriumacetat (BRAND, STOHR, *B.* **42**, 2480). — Grüne Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 174—175° (Zers.) (B., ST.), 173° (Zers.) (C.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol; löslich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe (C.). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von NH_3 (C.). Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in die dimere Verbindung über (C.).

Dimeres Benzochinon-(1.4)-acetimid-oxim bezw. dimeres p-Nitroso-acetanilid $C_{16}H_{16}O_4N_4 = (C_8H_8O_2N_2)_2$. *B.* Neben dem monomolekularen p-Nitroso-acetanilid bei der Oxydation von N-Acetyl-p-phenylendiamin in Wasser mittels CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **93**, 682). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol. — Färbt sich allmählich grün. Geht beim Lösen in Eisessig in die monomolekulare Form über.

Äthylen-bis-[p-chinon-imid-oxim] bezw. **N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin** $C_{14}H_{14}O_2N_4 = HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des isomeren N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-äthylendiamins mit 6 Tln. Eisessig und dem halben Vol. konz. Salzsäure (FRANCIS, *Soc.* **71**, 423). — Sehr wenig lösliches, orangebraunes Pulver. — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2HCl$. Gelblichbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

Benzochinon-(1.4)-dimethylimoniumjodid-oximmethyläther, p-Chinon-dimethylimoniumjodid-oximmethyläther, [p-Nitroso-dimethylanilin]-pseudojodmethylat $C_9H_{13}ON_2I = (CH_3)_2NI:C_6H_4:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Methyljodid in Benzol bei Zimmertemperatur (KNORR, *B.* **30**, 933). — Dunkelgrüne Masse. Schmilzt bei ca. 125° und zersetzt sich von ca. 160° unter Abspaltung von Methyljodid. In Wasser sehr wenig löslich mit braunroter Farbe. — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen — vermutlich nach intermediärer Rückbildung von p-Nitroso-dimethylanilin — Chinonoxim und Dimethylamin.

Benzochinon-(1.4)-dioxim, p-Chinon-dioxim $C_6H_6O_2N_2 = HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$. *B.* Bei ca. 12-stdg. Stehen von 1 Tl. Hydrochinon in möglichst wenig Wasser mit 2 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Tl. konz. Salzsäure (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 614). Beim Stehen von Chinon in kalter wäßr., etwas angesäuerter Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (N., K.). In gleicher Weise aus Chinonoxim (N., K.). Aus Chinon-imid-oxim (p-Nitroso-anilin) bei 1-stdg. Stehen der verd. alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 685). Beim Erhitzen von 4 g p-Nitroso-diphenylamin mit 3,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 600 ccm Wasser bis zum Sieden (WOHL, *B.* **36**, 4137).

Aus p-Nitroso-N-benzyl-anilin (Syst. No. 1695) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (O. F., BÖDDINGHAUS, *A.* **263**, 304). — *Darst.* Man übergießt frisch bereitetes Chinonoxim noch feucht mit Wasser (dem 50fachen Gewicht des für die Darst. des Chinonoxims benutzten Phenols), gibt 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Salzsäure (beides auf Phenol berechnet) hinzu und filtriert nach 6—8 Tagen ab; man wäscht den Niederschlag mit verd. Ammoniak, löst ihn dann in konz. Ammoniak und fällt mit CO_2 (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 429; LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 109). — Krystallisiert aus siedendem Wasser in wasserfreien, hellgrauen, körnigen Krystallen, aus lauwarmem oder kaltem Wasser in langen, hellgelben, wasserhaltigen Nadeln, die an der Luft unter Entfärbung wasserfrei werden (KEHRMANN, *B.* **28**, 342). Beide Formen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser von verschiedener Temperatur nach Belieben ineinander verwandeln (K.). Zersetzt sich gegen 240° (N., K.). Fast unlöslich in verd. Ammoniak, löslich in konzentriertem (N., G.). Hat eine verschwindend kleine Leitfähigkeit; das Natriumsalz wird von Wasser stark hydrolysiert (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3107). — Chinondioxim wird von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung zu „p-Dinitroso-benzol" (s. u.) oxydiert (N., K.). Trägt man Chinondioxim in die 5—6-fache Menge kalter rauchender Salpetersäure ein, läßt 24 Stdn. stehen und erwärmt schließlich gelinde, so erhält man p-Dinitro-benzol (N., G.; L. DE B.). Chinondioxim liefert auch mit äquimolekularer Menge N_2O_4 in äther. Lösung p-Dinitro-benzol (unter starker Verharzung) (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 532). Wird auch von Natriumhypochlorit in alkal. Lösung zu p-Dinitro-benzol oxydiert (PONZIO, *C.* **1906** I, 1701; *G.* **36** II, 104). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu p-Phenylendiamin reduziert (N., K.). Das Natriumsalz zersetzt sich beim Stehen der wäßr. Lösung zu polymerem Chinondioximanhydrid (s. u.) (F., H.). Chinondioxim liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zwei stereoisomere Chinon-bis-oximacetate $C_6H_4(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (K.).

„p-Dinitroso-benzol" $C_6H_4O_2N_2 = \overline{O\cdot N:C_6H_4:N\cdot O}$ (?). *B.* Beim Eingießen von Kaliumferricyanidlösung in eine alkal. Lösung von p-Chinon-dioxim (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 615). — Goldgelber Niederschlag. Sublimiert teilweise unzersetzt. Wenig löslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. — Geht durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in gelinder Wärme oder mit kochender Kaliumferricyanidlösung in p-Dinitro-benzol über. Beim Kochen mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entsteht p-Chinondioxim.

Polymeres p-Chinon-dioximanhydrid $(C_6H_4ON_2)_x$. *B.* Aus dem Natriumsalz des p-Chinon-dioxims beim Stehen in wäßr. Lösung (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3107). — Hellrote amorphe Substanz. Verpufft über 300°. In allen Mitteln unlöslich. Sehr beständig.

Benzochinon-(1.4)-bis-oximacetat, p-Chinon-bis-oximacetat $C_{10}H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$.

a) syn-Form $C_{10}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben der anti-Form bei raschem Aufkochen von 1 Tl. gepulvertem p-Chinon-dioxim mit $^1/_2$ Tl. geschmolzenem Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid; man kühlt rasch ab und behandelt das Reaktionsprodukt wiederholt mit wenig heißem Benzol, welches wesentlich die syn-Form löst (KEHRMANN, *B.* **28**, 341). — Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen, stark glänzenden, rasch verwitternden Nadeln. Schmilzt, bei 100° getrocknet und rasch erhitzt, bei 147°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig. — Geht bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie bei längerem Kochen der Benzollösung in die anti-Form über.

$$\begin{array}{l} N\cdot O\cdot C_2H_3O \\ \quad\ddot{C_6H_4} \\ N\cdot O\cdot C_2H_3O \end{array}$$

b) anti-Form $C_{10}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht ausschließlich bei 10 Minuten langem Kochen von p-Chinondioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., *B.* **28**, 341). Bei kurzem Erhitzen der syn-Form über den Schmelzpunkt, sowie bei längerem Kochen ihrer Benzollösung (K.). — Blätter (aus Toluol). F: 190° (Zers.). Viel schwerer löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig als die syn-Form.

$$\begin{array}{l} \qquad N\cdot O\cdot C_2H_3O \\ \qquad\ddot{C_6H_4} \\ C_2H_3O\cdot O\cdot N \end{array}$$

3.6-Bis-isonitro-$\Delta^{1.4}$-dihydrobenzol, diaci-p-Dinitro-dihydrobenzol $C_6H_6O_4N_2 = HO_2N:C_6H_4:NO_2H$ s. Bd. V, S. 114.

p-Chinon-azin $C_{12}H_8O_2N_2 = O:C_6H_4:N\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Aus p-Azophenol (Syst. No. 2112) in äther. Lösung und frisch gefälltem Silberoxyd beim Schütteln unter Zugabe von geglühtem Natriumsulfat oder in 1%iger Kalilauge mit Kaliumferricyanid (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3486). — Krystallisiert aus organischen Lösungsmitteln in zwei Modifikationen, und zwar in großen dunkelorangeroten Prismen oder Nadeln und in dunkelgelben rhomboedrischen Blättchen und Täfelchen. Auslöschungswinkel bei der prismatischen Form 2—3°, bei der rhomboedrischen ca. 42°; beide Formen zeigen blauen Reflex. Bei kurzem Aufkochen

mit Wasser und raschem Abkühlen erhält man hellbraune seidenglänzende Nadeln. Luftbeständig; nicht flüchtig. Färbt sich beim Erhitzen dunkel und verpufft bei 158°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, beim Erwärmen in absol. Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer in Äther mit tief orangeroter Farbe und in siedendem Wasser, kaum in Petroläther. Schwer löslich in Mineralsäuren mit carminroter Farbe; zersetzt sich leicht in Berührung mit Wasser und wasserhaltigem Alkohol. — Die äther. Lösung bläut Kaliumjodid-Stärkelösung. Gibt mit kräftigen Reduktionsmitteln (Aluminiumamalgam, Zinkstaub und Wasser, $SnCl_2$ + HCl) p-Amino-phenol, mit schwefliger Säure in Äther oder mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin in Benzol die β-Form des p-Azophenols (Syst. No. 2112). Liefert mit einem erheblichen Überschuß Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz des β-p-Azophenols. Wird von äther. Schwefelsäure zersetzt, wobei reichlich Chinon und p-Azophenol neben komplizierteren Spaltungsprodukten auftreten. Vereinigt sich mit p-Azophenol zu einem Additionsprodukt. — Geruchlos. Die Lösungen färben die Haut grünlich schwarz.

Benzochinon-(1.4)-mono-formylhydrazon, p-Chinon-mono-formylhydrazon bezw. **p-Oxy-benzolazoformaldehyd** $C_7H_6O_2N_2$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CHO$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CHO$. *B.* Aus Chinon und salzsaurem Formhydrazid in Wasser (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 92). — Gelbbraune Nädelchen. F: 141—142° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin. — Wird von Natronlauge unter Bildung von Phenol zersetzt.

Benzochinon-(1.4)-mono-hydrazon-N-carbonsäure, p-Chinon-mono-carboxyhydrazon bezw. **p-Oxy-benzolazoameisensäure, p-Oxy-benzoldiazocarbonsäure** $C_7H_6O_3N_2$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO_2H$. — $K_2C_7H_4O_3N_2$. *B.* Beim Kochen von p-Oxy-benzoldiazocyanid (s. u.) mit konz. alkoh. Kalilauge (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1533). — Braune, zersetzliche Krystalle.

Benzochinon-(1.4)-monosemicarbazon, p-Chinon-monosemicarbazon bezw. **p-Oxy-benzolazoformamid** $C_7H_7O_2N_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *Darst.* Man löst 4 g Chinon in 100 ccm Alkohol, versetzt mit der Lösung von 4 g salzsaurem Semicarbazid in 20 ccm Wasser und läßt 24 Stdn. im Eisschrank stehen (BORSCHE, *A.* **334**, 175; vgl. THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 329). — Gelbe Nadeln. F: 172° (TH., BA.); zersetzt sich bei 178° (Bo.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (TH., BA.). Löslich in Alkalien (TH., BA.). — Liefert mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(4) bezw. 3.5-Dibrom-4-oxy-benzolazoformamid (Bo.). Gibt beim Kochen mit Alkalien Phenol (TH., BA.).

Benzochinon-(1.4)-mono-cyanhydrazon, p-Chinon-mono-cyanhydrazon bezw. **p-Oxy-benzolazoformonitril, p-Oxy-benzoldiazocyanid** $C_7H_5ON_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CN$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$. *B.* Aus p-Oxy-benzoldiazoniumchlorid und konz. Kaliumcyanidlösung; man löst die ausgeschiedene Verbindung in Wasser und fällt unter Kühlung durch Salzsäure (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1532). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Verpufft bei 117—118°. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali zu p-Oxy-benzolazoameisensäure verseift.

Benzochinon-(1.4)-mono-guanylhydrazon, p-Chinon-mono-guanylhydrazon bezw. **p-Oxy-benzolazoformamidin** $C_7H_8ON_4$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. reinem Chinon, gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. salpetersaurem Aminoguanidin, gelöst in 3 Tln. heißen Wassers und einigen Tropfen Salpetersäure; man zerlegt es mit Ammoniak (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 316). — Kirschrote Nadeln. Beginnt bei ca. 208°, sich zu zersetzen, und schmilzt zwischen 212° und 215°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser. — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu N-[4-Oxy-phenyl]-N′-guanylhydrazin (Syst. No. 2078) reduziert. Beim längeren Kochen mit Kalilauge erfolgt Zerfall unter Bildung von NH_3 und Phenol. — Salzsaures Salz. Rote Krystalle. F: ca. 173°. — $C_7H_8ON_4 + HNO_3$. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt nach Zers. bei ca. 186°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 232° nach Zers. — $KC_7H_7ON_4$. Gelbe Blättchen. Färbt sich an der Luft rot und zieht Wasser an.

Benzochinon-(1.4)-monohydrazon-N-sulfonsäure, p-Chinon-monohydrazon-N-sulfonsäure bezw. **p-Oxy-benzoldiazosulfonsäure** $C_6H_6O_4N_2S$ = $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. — $KC_6H_5O_4N_2S$. *B.* Man diazotiert p-Amino-phenol in verd. Salzsäure und gießt die Lösung in eisgekühlte Kaliumsulfitlösung (REISENEGGER, *A.* **221**, 316; vgl. SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 51). Hellgelbe Nadeln. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu N-[4-oxy-phenyl]-hydrazin-N′-sulfonsaurem Kalium (Syst. No. 2078) reduziert (R.).

Benzochinon-(1.4)-imid-semicarbazon, p-Chinon-imid-semicarbazon bezw. **p-Amino-benzolazoformamid** $C_7H_8ON_4$ = $HN:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot$

$N:N\cdot CO\cdot NH_2$. — Hydrat $C_7H_8ON_4 + H_2O$. *B.* Beim Durchsaugen von Luft durch die ammoniakalische Lösung der Hydrazoverbindung $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3806). Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Essigester). F: 125—126° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Essigester, Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. In verd. Salzsäure mit gelber Farbe löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Benzochinon-(1.4)-ureid-semicarbazon, p-Chinon-ureid-semicarbazon bezw. **p-Ureido-benzolazoformamid** $C_8H_9O_2N_5 = H_2N\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. — Hydrat $C_8H_9O_2N_5 + H_2O$. *B.* Durch Oxydation der Hydrazoverbindung $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ in Wasser mit H_2O_2 unter Zusatz von etwas NH_3 (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3809). Ziegelrote Nädelchen (aus Wasser). F: 178° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Benzochinon-(1.4)-oxim-semicarbazon, p-Chinon-oxim-semicarbazon $C_7H_8O_2N_4 = HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chinonoxim und salzsaurem Semicarbazid in alkoh.-wäßr. Lösung (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 331; BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3806). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig und Wasser). — Zersetzt sich bei etwa 238° (TH., BA.). Verpufft bei 247° (BO., R.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Eisessig (TH., BA.). Gibt mit Sn + HCl N-[4-Amino-phenyl]-hydrazin-N'-carbonsäureamid (BO., R.).

Benzochinon-(1.4)-disemicarbazon, p-Chinon-disemicarbazon $C_8H_{10}O_2N_6 = C_6H_4(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Chinon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 329). Aus p-Äthoxy-benzolazoformamid und salzsaurem Semicarbazid (BORSCHE, *A.* **334**, 186). — Rotes krystallinisches Pulver (TH., BA.); dunkelgelbes Pulver (BO.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton; löslich in Alkalien (TH., BA.). Schmilzt bei ca. 243° (TH., BA.); zersetzt sich bei ca. 241° (BO.). — Gibt beim Kochen mit Alkalien Phenylhydrazin (TH., BA.).

Benzochinon-(1.4)-bis-guanylhydrazon, p-Chinon-bis-guanylhydrazon $C_8H_{12}N_8 = C_6H_4[:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. reinem Chinon, gelöst in wenig Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. salpetersaurem Aminoguanidin, gelöst in heißem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure; man zerlegt das auskrystallisierte Salz mit Ammoniak (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 318). Aus salpetersaurem p-Chinon-mono-guanylhydrazon durch Einw. von salpetersaurem Aminoguanidin (TH., B.). — Kirschrote Nadeln. Schmilzt gegen 250° nach vorhergegangener Zersetzung. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge entstehen NH_3 und wenig Phenylhydrazin. — $C_8H_{12}N_8 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 280°. — $C_8H_{12}N_8 + 2HNO_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 280°.

Benzochinon-(1.4)-mono-diazid $C_6H_4ON_2 = O:C_6H_4(N_2)$ s. p-Diazo-phenol, Syst. No. 2199.

Substitutionsderivate des Chinons.

2-Chlor-benzochinon-(1.4), Chlorchinon $C_6H_3O_2Cl = O:C_6H_3Cl:O$. *B.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verd. Schwefelsäure, neben 2.5-Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlorchinon (STÄDELER, *A.* **69**, 302). Man versetzt eine eiskalte Lösung von schwefelsaurem 2-Chlor-4-amino-phenol in mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser mit genügender Menge Kaliumchromatlösung (KOLLREPP, *A.* **234**, 14). — *Darst.* In eine konz. wäßr. Lösung von 10 Tln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Tln. Kaliumchromat, 30 Tln. H_2O und 10 Tln. H_2SO_4 ein; man wäscht den gebildeten Niederschlag mit wenig Eiswasser und trennt ihn durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. Alkohol von beigemengtem, schwerer löslichem Dichlorchinon (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 145). — Gelbrote Krystalle. Rhombisch (GRÜNLING, *A.* **210**, 147; *J.* **1883**, 1004). Riecht chinonartig (L., G. SCH.). F: 57° (L., G. SCH.), 54° (unkorr.) (KEHRMANN, *B.* **21**, 3316). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (L., G. SCH.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Äther (L., G. SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure erst beim Erwärmen, und zwar mit schwarzbrauner Farbe (L., G., SCH.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 622. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 618,2 Cal., bei konstantem Vol.: 618,5 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 488). — Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reduziert (L., G. SCH.). Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Chlorchinon in Chloroform entsteht nur 2.5-Dichlor-hydrochinon (L., G. SCH.; PERATONER, GENCO, *G.* **24 II**, 394). Beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von Chlorchinon entstehen 2.3- und 2.5-Dichlor-hydrochinon (PE., GE.). Chlorchinon löst sich in kalter Salzsäure (D: 1,10) allmählich unter Bildung

eines Gemisches von 2.3- und 2.5-Dichlor-hydrochinon (PE., GE.). Beim Erwärmen von Chlorchinon mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 5-Chlor-2-brom-hydrochinon (L., G. SCH.). Chlorchinon gibt mit nascenter Blausäure bei Gegenwart von Alkohol 2.3-Dicyan-hydrochinon (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 45). Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure x-Chlor-oxyhydrochinon-triacetat (Bd. VI, S. 1089) (T., GÜ.). Liefert mit Acetylchlorid 2.5-Dichlor-hydrochinon-diacetat und mit Acetylbromid 5-Chlor-2-brom-hydrochinon-diacetat (H. SCHULZ, *B.* **15**, 653, 656). Chlorchinon liefert beim Erwärmen mit einer alkoh. oder essigsauren Anilinlösung 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (NIEMEYER, *A.* **228**, 331). Chlorchinon verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. m-Nitro-anilin zu einem Additionsprodukt (Syst. No. 1671), aber nicht mit o- oder p-Nitro-anilin (N.). Bei Einw. von schwefelsaurem asymm. Benzylphenylhydrazin auf Chlorchinon in alkoh. Lösung bei 50—60° entsteht 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-[benzoyl-phenyl-hydrazon]-(4), in Eisessiglösung unter gleichen Bedingungen das Sulfat des 3-Chlor-4-oxy-azobenzols (MC PHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* **30**, 818).

Verbindung von Chlorchinon mit Hydrochinon $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_3O_2Cl + C_6H_6O_2$. *B.* Beim Verdunsten der alkoh. Lösung gleichmolekularer Mengen von Chlorchinon und Hydrochinon (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1318). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. — Zerfällt beim Kochen mit Petroläther in Chinhydron und die Verbindung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon (s. u.).

Verbindung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon $C_{12}H_8O_4Cl_2 = C_6H_3O_2Cl + C_6H_5O_2Cl$. *B.* Durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* **51**, 156; L., B., *Soc.* **63**, 1318). Durch Vereinigung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon (STÄDELER, *A.* **69**, 308). Bildet sich auch neben Chinhydron als intermediäres Reaktionsprodukt bei der Einw. von Salzsäure auf Chinon (ST.). Beim Kochen sowohl der Verbindung von Chlorchinon und Hydrochinon (s. o.) als auch der Verbindung von Chinon mit Chlorhydrochinon (S. 617) mit Petroläther (L., B., *Soc.* **63**, 1317, 1318). — Violette, grünglänzende, prismatische Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 70—72°, nach dem Entwässern über H_2SO_4 bei 93—94° (L., B.).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 2-Chlor-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_3ONCl_2 = O:C_6H_3Cl:NCl$. *B.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine stets auf 0° gehaltene Lösung von 6 g salzsaurem 2-Chlor-4-amino-phenol in $^1/_2$ Liter Wasser und etwas Salzsäure; sobald die Lösung gelb geworden ist, filtriert man den Niederschlag ab (KOLLREPP, *A.* **234**, 16). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 87° zu einem braunen Öle, das sich bei 110° unter Abscheidung von Kohle zersetzt (K.). Flüchtig mit Wasserdampf (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, äußerst leicht in Äther und Chloroform (K.). — Wird in Wasser von SO_2 oder besser Natriumdisulfit in 6-Chlor-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) übergeführt (K.). Beim Erhitzen mit Natriumthiosulfatlösung und Schwefelsäure entsteht ein schwarzer Baumwollfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 127834; *C.* **1902** I, 386).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, „2-Chlor-chinon-dichlordiimid" $C_6H_3N_2Cl_3 = ClN:C_6H_3Cl:NCl$. *B.* Aus eso-Chlor-p-phenylendiamin mit konz. Salzsäure und Chlorkalk (COHN, *C.* **1902** I, 752). — Schwach braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) von unangenehmem, chinonartigem Geruch. F: 83—84°. — Liefert mit Essigsäure und Resorcin einen dunkelvioletten Farbstoff.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 2-Chlor-chinon-oxim-(4) bezw. **2-Chlor-4-nitroso-phenol** $C_6H_4O_2NCl = O:C_6H_3Cl:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO$. *B.* Aus Chlorchinon und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (KEHRMANN, *B.* **21**, 3316; *A.* **279**, 30). Man reinigt das Oxim durch Überführung in das Gemisch der beiden stereoisomeren Chlorbenzochinonoximacetate (S. 632) und Verseifung desselben mit Natronlauge (K., GRAB, *A.* **303**, 5). — Nadeln. F: 142° (BRIDGE, *A.* **277**, 100). Zersetzt sich bei 140° (K., *B.* **21**, 3317). Schwer löslich in siedendem Benzol, Petroläther, Aceton und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (K., *B.* **21**, 3317). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-4-amino-phenol (K., *B.* **21**, 3317). Liefert beim Kochen mit viel überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in 75%igem Alkohol 2-Chlor-chinon-dioxim (K., *B.* **21**, 3317; K., G.). Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in ein Gemisch zweier stereoisomer Chlorbenzochinonoximacetate (S. 632) übergeführt (K., G.).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-methyläther, 2-Chlor-chinon-oxim-(4)-methyläther $C_7H_6O_2NCl = O:C_6H_3Cl:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen aus Chlorchinon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem α-Methyl-hydroxylamin in 75%igem Alkohol; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin (BRIDGE, *A.* **277**, 90; KEHRMANN, *A.* **279**, 35). Die beiden Stereoisomeren entstehen auch aus 4.5-Dichlor-cyclohexen-(1)-on-(6)-oxim-(3)-methyläther (S. 574) durch Kochen mit verd. Alkohol (B.).

a) Hochschmelzende Form, α-Form. Gelbe Nadeln. Geruchlos (B.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 123° (B.), 122—123° (K.). Zeigt nach mehrmaligem Schmelzen und Wiedererstarren den Schmelzpunkt 97° (K.). Sublimiert unzersetzt (B.). Unlöslich in Wasser (B.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-4-amino-phenol (K.).

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 114—115° (K.). Zeigt nach mehrmaligem Schmelzen und Wiedererstarren gleichfalls den Schmelzpunkt 97° (K.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-4-amino-phenol (K.).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-acetat, 2-Chlor-chinon-oxim-(4)-acetat $C_8H_6O_3NCl = O:C_6H_3Cl:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen aus 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in welchem die hochschmelzende Form weniger löslich ist als die niedrigschmelzende (Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 5).

a) Hochschmelzende, stabile Form. Bernsteingelbe vierseitige Prismen. F: 166—167°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol. — Liefert mit verd. Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol. Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge das 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4).

b) Niedrigschmelzende, labile Form. Bernsteingelbe Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 136—137°. In Benzol viel leichter löslich als die hochschmelzende Form. — Geht durch wiederholtes Umkrystallisieren oder längeres Stehen der Benzollösung teilweise in die stabile Form über. Liefert mit verd. Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol. Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge das 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-oxim-(4), 2-Chlor-chinon-acetimid-(1)-oxim-(4) bezw. **2-Chlor-4-nitroso-acetanilid** $C_8H_7O_2N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3Cl:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-acetanilid durch Caroscher Säure (Cain, *Soc.* **95**, 716). — Grüne Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-dioxim, Chlorchinon-dioxim $C_6H_5O_2N_2Cl = HO\cdot N:C_6H_3Cl:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) durch Erhitzen mit viel überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in 75%igem Alkohol unter zeitweiser Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure durch Soda; man reinigt das rohe Oxim durch Überführung in das Diacetat und Verseifung desselben mit Natronlauge (Kehrmann, *B.* **21**, 3317; K., Grab, *A.* **303**, 9). — Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leichter in Benzol. — Wird von Salpetersäure (D: 1,25) zu 2-Chlor-1.4-dinitro-benzol oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Chlor-1.4-diamino-benzol.

Diacetat $C_{10}H_9O_4N_2Cl = C_6H_3Cl(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-dioxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 9). — Farblose Prismen (aus siedendem Benzol). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin, ziemlich löslich in Benzol, Toluol und Alkohol.

2.3-Dichlor-benzochinon-(1.4), 2.3-Dichlor-chinon $C_6H_2O_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2:O$. *B.* Durch Oxydation von 4 g 2.3-Dichlor-hydrochinon mit 6 g MnO_2 und 30 g verd. Schwefelsäure und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf (Peratoner, Genco, *G.* **24** II, 379; Oliveri-Tortorici, *G.* **27** II, 584). — Gelbe Täfelchen. F: 96° (P., G.), 95—96° (O.-T.). — Wird von Chlor in Chloroformlösung bei niederer Temperatur nicht angegriffen; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Chloranil (O.-T.).

2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4), 2.5-Dichlor-chinon $C_6H_2O_2Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2:O$. *B.* Beim Behandeln von Benzol mit Chlordioxyd, neben Chlorbenzol (Carius, *A.* **143**, 316). Durch Behandlung von Chlorchinon mit konz. Salzsäure und Oxydation des dabei entstehenden 2.5-Dichlor-hydrochinons mit verd. Salpetersäure (Levy, Schultz, *A.* **210**, 150) oder mit Kalium- oder Natriumdichromat und Schwefelsäure (Hantzsch, Schniter, *B.* **20**, 2279; Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 12; vgl. Ling, *Soc.* **61**, 558). Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure, neben Monochlor-, Trichlor- und Tetrachlorchinon (Städeler, *A.* **69**, 309). Bei der Oxydation von 2.5-Dichlor-anilin mit Chromsäuregemisch (Le., Schu.). Bei der Oxydation von 2.5-Dichlor-1.4-diamino-benzol mit Chromsäuregemisch (Möhlau, *B.* **19**, 2010). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Fock, *A.* **210**, 150; *J.* **1882**, 777; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 140). F: 161° (Li.); schmilzt bei 159° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit (Le., Sch.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (St.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem verd. Alkohol, reichlich löslich in kochendem absol. Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform (Le., Schu.). — Geht

beim Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure in 2.5-Dichlor-hydrochinon über (St.). Wird von Chlor in Chloroform bei niederer Temperatur nicht angegriffen; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Chloranil (Oliveri-Tortorici, *G.* **27** II, 585). Gibt in Eisessig bei 70—80° mit 2 Mol.-Gew. Brom 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (Ling, *Soc.* **61**, 569, 573; vgl. Levy, *B.* **18**, 2367; Hantzsch, Schniter, *B.* **20**, 2279). 2.5-Dichlor-chinon verbindet sich mit konz. Salzsäure zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon (Le., Schu.). Löst sich in verd. Kalilauge mit braunroter Farbe und unter Zersetzung (St., C.). Erwärmt man 2.5-Dichlorchinon mit überschüssigem Anilin, so entstehen 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon und 2.5-Dichlor-hydrochinon (Syst. No. 1874); läßt man auf 1 Tl. 2.5-Dichlor-chinon in 40 Tln. heißer Essigsäure bei Gegenwart von 0,4—0,5 Tln. konz. Salzsäure 0,4—0,5 Tle. Anilin einwirken, so erhält man hauptsächlich 3.6-Dichlor-2-anilino-chinon (Syst. No. 1874) neben 2.5-Dichlorhydrochinon und geringen Mengen 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon (Niemeyer, *A.* **228**, 331). 2.5-Dichlor-chinon verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. m-Nitro-anilin zu einer additionellen Verbindung, aber nicht mit o- oder p-Nitro-anilin (N.).

Verbindung von 2.5-Dichlor-chinon mit 2.5-Dichlor-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Cl_4 = C_6H_2O_2Cl_2 + C_6H_4O_2Cl_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.5-Dichlor-chinon mit einer Lösung von 2.5-Dichlor-hydrochinon (Städeler, *A.* **69**, 314). Aus 2.5-Dichlor-hydrochinon mit Eisenchlorid (St.). — Dunkelviolette Prismen oder schwarzgrüne Nadeln mit 2 Mol. H_2O (St.). Verliert über Schwefelsäure sowie bei gelindem Erwärmen das Krystallwasser und wird gelb (St.; Ling, Baker, *Soc.* **63**, 1320). Die entwässerte Verbindung schmilzt bei 140—145° (L., B.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe (St.).

Verbindung von 2.5-Dichlor-chinon mit 2.5-Dibrom-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2 = C_6H_2O_2Cl_2 + C_6H_4O_2Br_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-chinon und 2.5-Dibrom-hydrochinon beim Kochen in wäßr. Lösung (L., B., *Soc.* **63**, 1326). — Blauschwarze Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird dabei bräunlichgelb. Die wasserfreie Verbindung beginnt bei 120° zu sintern und schmilzt bei 130—135°.

2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, „2.5-Dichlor-chinon-dichlordiimid" $C_6H_2N_2Cl_4 = ClN{:}C_6H_2Cl_2{:}NCl$. *B.* Beim Behandeln von 2.5-Dichlor-1.4-diamino-benzol in verd. salzsaurer Lösung mit Chlorkalklösung (Möhlau, *B.* **19**, 2011). — Prismen (aus Äther). F: 134—135°.

2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-monoxim, 2.5-Dichlor-chinon-monoxim bezw. **2.5-Dichlor-4-nitroso-phenol** $C_6H_3O_2NCl_2 = O{:}C_6H_2Cl_2{:}N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO$. *B.* Man löst 2.5-Dichlor-chinon in Benzol, gibt $^1/_2$ Vol. Alkohol und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in alkoh. Lösung hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade; man reinigt das Oxim durch Überführung in sein Acetat und verseift letzteres mit Natronlauge (Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 13; vgl. K., *B.* **21**, 3319). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich zwischen 155° und 160° (K., G.). Riecht gewürzhaft; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen; schwer löslich in heißem Wasser, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther (K.). — Wird von kalter Salpetersäure zu 2.5-Dichlor-4-nitro-phenol oxydiert (K.).

Acetat $C_8H_5O_3NCl_2 = O{:}C_6H_2Cl_2{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-chinon-monoxim mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (Kehrmann, Grab, *A.* **303**, 13). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 149°.

2.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-dioxim, 2.5-Dichlor-chinon-dioxim $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2({:}N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-chinon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung, neben dem Monoxim (s. o.) (Kehrmann, *B.* **21**, 3319). — Graugelbe Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol. — Wird von rauchender Salpetersäure zu „2.5-Dichlor-1.4-dinitroso-benzol" (s. u.) oxydiert. Gibt bei der Reduktion 2.5-Dichlor-1.4-diamino-benzol.

„2.5-Dichlor-1.4-dinitroso-benzol" $C_6H_2O_2N_2Cl_2 = \overline{O\cdot N{:}C_6H_2Cl_2{:}N\cdot O}$ (?). *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dichlor-chinon-dioxim mit kalter rauchender Salpetersäure (Kehrmann, *B.* **21**, 3319). — Citronengelbe Nädelchen. Verpufft bei 120—130°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion 2.5-Dichlor-1.4-diamino-benzol.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4), 2.6-Dichlor-chinon $C_6H_2O_2Cl_2 = O{:}C_6H_2Cl_2{:}O$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von 2.4.6-Trichlor-phenol; Ausbeute fast theoretisch (Weselsky, *B.* **3**, 646; Lampert, *J. pr.* [2] **33**, 381). Beim Eintragen von 2.4.6-Trichlor-phenol in kalte rote Salpetersäure (Faust, *A.* **149**, 153; vgl. Chandelon, *Bl.* [2] **38**, 120; Ling, *Soc.* **61**, 559) oder in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Guareschi, Daccomo, *B.* **18**, 1170). Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, neben anderen Produkten (Armstrong, *B.* **7**, 926). In

kleiner Menge durch mehrstündige Einw. von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Soc.* **24**, 1121; *J.* **1871**, 474). Aus 2.6-Dichlor-hydrochinon beim Erwärmen mit $FeCl_3$-Lösung (DAKIN, *Am.* **42**, 490). Aus 2.6-Dichlor-4-amino-phenol mit Dichromatmischung (KOLLREPP, *A.* **234**, 14). Bei der Oxydation von 2.6-Dichlor-1.4-diamino-benzol mit Dichromatmischung (LEVY, *B.* **16**, 1446). Aus 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-[2.4-dinitro-phenylimid]-(4) (Syst. No. 1671) durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 200° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3263). — *Darst.* Man löst 120 g CrO_3 in der eben hinreichenden Menge Wasser, vermischt mit dem doppelten Volum Eisessig und gibt diese Lösung zu einer Lösung von 200 g 2.4.6-Trichlor-phenol in Eisessig, wobei die Temperatur auf 30—40° gehalten wird. Nach $^1/_4$ Stde. verdünnt man mit Wasser, wodurch das Dichlorchinon gefällt wird (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 481). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin oder Benzol); Prismen (aus Alkohol und Eisessig). Rhombisch (?) (GRÜNLING, *B.* **16**, 1445; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 142). F: 120° (FAUST), 121° (KE., TIE.). Sublimiert schon weit unterhalb des Schmelzpunktes; ist mit Wasserdampf flüchtig; etwas löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol (FAUST), löslich in Chloroform (KOLLREPP), leicht löslich in heißem Alkohol (FAUST). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 623. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 580,4 Cal., bei konst. Vol.: 580,9 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 491). — 2.6-Dichlor-chinon wird in Wasser von schwefliger Säure in 2.6-Dichlor-hydrochinon übergeführt (FAUST). Wird von Chlor in Chloroform bei niederer Temperatur nicht angegriffen; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Chloranil (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 585). 2.6-Dichlor-chinon gibt in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom bei 15—20° 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon und unter Umlagerung wenig 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon; werden dagegen 2 Mol.-Gew. Brom zu einer siedenden Eisessiglösung von 2.6-Dichlor-chinon gegeben, so entsteht ausschließlich 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (LING, *Soc.* **61**, 570, 576, 580; vgl. LEVY, *B.* **16**, 1447; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2280). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Trichlor- und Tetrachlorhydrochinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 153). Gibt mit alkoh. Kali 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (Syst. No. 798) (KEHRMANN, TIESLER). Alkoh. Ammoniak erzeugt 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon-diimid (Syst. No. 798) (KEH., TIE.). 2.6-Dichlor-chinon gibt in Eisessig mit einer wäßr. Lösung von thioschwefelsaurem Natrium „Dichlorhydrochinonthiosulfonsäure" (Bd. VI, S. 1092) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). Die bei der Einw. von Schwefelverbindungen wie Thiosulfat, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff oder Rhodanalkali auf 2.6-Dichlor-chinon entstehenden Verbindungen geben mit 4-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure-(3) (Syst. No. 1854) und analogen Verbindungen zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen geeignete Zwischenprodukte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 167012; *C.* **1906** I, 798). Läßt man auf 2.6-Dichlor-chinon in 15—20 Tln. Alkohol nach Zusatz von 0,3—0,4 Tln. Salzsäure 0,25 Tle. Anilin einwirken, so erhält man 3.5-Dichlor-2-anilino-chinon (Syst. No. 1874); bei der Einw. von überschüssigem Anilin entsteht in alkoh. oder essigsaurer Lösung 3-Chlor-2.5-dianilino-chinon (Syst. No. 1874) (NIEMEYER, *A.* **228**, 335, 336). 2.6-Dichlor-chinon verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. m-Nitro-anilin zu einem Additionsprodukt (Syst. No. 1671), aber nicht mit o- oder p-Nitro-anilin (NIEMEYER). — Färbt die Haut rötlichbraun (FAUST).

Verbindung von 2.6-Dichlor-chinon mit 2.6-Dichlor-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Cl_4 = C_6H_2O_2Cl_2 + C_6H_4O_2Cl_2$. *B.* Man kocht 0,5 g 2.6-Dichlor-hydrochinon mit 2 g 2.6-Dichlor-chinon, 80 ccm Benzol und 150 ccm Petroläther (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1321). — Braune prismatische Nadeln. F: 135°. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird durch Alkohol zerlegt.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 2.6-Dichlor-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_2ONCl_3 = O:C_6H_2Cl_2:NCl$. *B.* Aus salzsaurem 2.6-Dichlor-4-amino-phenol durch Behandlung der gut gekühlten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung mit Chlorkalklösung (KOLLREPP, *A.* **234**, 18). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Verkohlt bei 170°. Löslichkeit wie bei 2-Chlor-chinon-chlorimid-(4). — Wird von $NaHSO_3$ in 6-Chlor-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1926) umgewandelt.

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 2.6-Dichlor-chinon-oxim-(4) bezw. **2.6-Dichlor-4-nitroso-phenol** $C_6H_3O_2NCl_2 = O:C_6H_2Cl_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-chinon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (KEHRMANN, *B.* **21**, 3318). — Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff. — Wird von kalter Salpetersäure zu 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol oxydiert.

2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4), Trichlorchinon $C_6HO_2Cl_3 = O:C_6HCl_3:O$. *B.* Bei der Einw. von Chromylchlorid, gelöst in Eisessig, auf Benzol (CARSTANJEN, *B.* **2**, 633). Beim Behandeln von Phenol mit Salzsäure und $KClO_3$, neben Tetrachlorchinon (GRAEBE, *A.* **146**, 9; STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 209). Durch anhaltendes Erhitzen des 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-

phenols (Bd. VI, S. 190) mit rauchender Salpetersäure, wobei als Zwischenprodukt 2.3.5- oder 6-Trichlor-4-nitro-phenol entsteht (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 383). Man läßt 5—6 Minuten ein Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,41) und 6 ccm Salzsäure auf 4 g 2.4.6-Trichlorphenol bei Wasserbadtemperatur einwirken; neben Trichlorchinon entsteht Tetrachlorchinon (LÉGER, *C. r.* **146**, 696; *Bl.* [4] **3**, 581). Durch Eintragen von 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol in gekühlte rauchende Salpetersäure (BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4016). Bei der Einw. von Oxydationsmitteln (konz. Salpetersäure) auf Trichlorhydrochinon (STÄDELER, *A.* **69**, 322; GRAEBE, *A.* **146**, 10, 77). Bei der Einw. von Chlor auf Chinon (WOSKRESSENSKI, *J. pr.* [1] **18**, 420). Durch Spaltung von Trichlor-benzochinon-(1.4)-[2.4-dinitro-phenylimid] (Syst. No. 1671) mit verd. Schwefelsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 3268). Beim Kochen von chinasaurem Kupfer mit NaCl, Braunstein und verd. Schwefelsäure, neben 2-Chlor- und 2.5-Dichlorchinon und Tetrachlorchinon (STÄDELER, *A.* **69**, 301, 318). Beim Versetzen von in rauchender Salzsäure verteiltem salzsaurem p-Amino-phenol mit Chlorkalklösung unter Kühlung (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 436). Aus salzsaurem Trichlor-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) durch Einw. von Brom (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **24**, 434). — *Darst.* Man trägt 2 Tle. Phenolsulfonsäure, erhalten durch Erwärmen von 1 Tl. Phenol in 1 Tl. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, in eine heiße Lösung von 4 Tln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige rohe Salzsäure hinzu; man läßt 24 Stdn. stehen und beendet dann die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf; das ausgeschiedene Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und durch kalten Alkohol von öligen Verunreinigungen befreit (v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 174; vgl. GRAEBE, *A.* **146**, 8). Man befeuchtet das Gemisch mit etwas Alkohol, übergießt es mit der 10-fachen Menge Wasser und leitet 10 Minuten lang einen starken Strom von SO_2 ein; man filtriert und wäscht sofort mit kaltem Wasser nach; das meiste Trichlorhydrochinon bleibt dann in der Lösung, während Tetrachlorchinon zum größten Teil unangegriffen ist. Läßt man in das heiße Filtrat rauchende Salpetersäure tropfen, so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, *A.* **146**, 9; **263**, 28). Die Oxydation des Trichlorhydrochinons kann auch in heißer wäßr., mit H_2SO_4 stark angesäuerter Lösung durch $K_2Cr_2O_7$ bewirkt werden (STENHOUSE). Man versetzt eine ziemlich verdünnte Lösung von salzsaurem Trichlor-4-amino-phenol tropfenweise mit Natriumhypobromitlösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 422). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), gelbrötliche Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 165—166° (KNAPP, SCHULTZ), ca. 168° (LÉGER), 169—170° (BILTZ, GIESE). Sublimierbar (STÄDELER). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Äther (STÄDELER). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 624. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 547,8 Cal., bei konstantem Vol.: 548,6 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 496).

Trichlorchinon wird beim Digerieren mit starker Salpetersäure langsam unter Bildung von Kohlendioxyd und Chlorpikrin zersetzt (STENHOUSE). Chlor wirkt nur träge ein; dagegen bewirkt Chlor bei Gegenwart von Jod und Wasser leicht Bildung von Tetrachlorchinon (STENHOUSE). Wird von wäßr. schwefliger Säure zu Trichlorhydrochinon reduziert (STÄDELER, GRAEBE, *A.* **146**, 9; **263**, 28). Trichlorchinon setzt sich mit K_2SO_3 in Wasser zu Trichlorhydrochinonsulfonsäure (Syst. No. 1563) um; die Mutterlauge enthält eine Verbindung, die durch Kochen mit Kalilauge in 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4)-disulfonsäure-(3.6) (Euthiochronsäure) (Syst. No. 1578) übergeht (GRAEBE, *A.* **146**, 55, 59). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 176; v. KNAPP, SCHULTZ) oder besser beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 425) Tetrachlorhydrochinon. Wandelt sich beim Übergießen mit verd. Kalilauge in das Kaliumsalz des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-benzochinons-(1.4) (Chloranilsäure, Syst. No. 798) um (GRAEBE, *A.* **146**, 24). Alkoh. Ammoniak wirkt auf Trichlorchinon lebhaft ein und liefert in geringer Menge ein braunes Produkt, das 3.6-Dichlor-2.5-diamino-chinon (Chloranilamid, Syst. No. 1874) zu enthalten scheint (v. KNAPP, SCHULTZ). Trichlorchinon liefert beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200° Perchlorbenzol (GRAEBE, *A.* **146**, 22). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160—180° wird Tetrachlorhydrochinondiacetat gebildet (GRAEBE, *A.* **146**, 23). Erhitzt man 5 g Trichlorchinon in wäßr. Suspension mit Kaliumphenolat (aus 8 g Phenol und 2,7 g KOH), so erhält man 3-Chlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 798) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 655). Trichlorchinon reagiert mit wenig Anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure unter Bildung von 3.5.6-Trichlor-2-anilino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (NIEMEYER, *A.* **228**, 337); mit einem Überschuß von Anilin in alkoh. oder essigsaurer Lösung unter Bildung von 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 423; NIEMEYER). Bei 6-stdg. Erhitzen von 6,345 g Trichlorchinon mit 2,74 g Anthranilsäure in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf 75° erhält man Dichlor-bis-[2-carboxy-anilino]-benzochinon $C_6O_2Cl_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 1901) (ASTRE, *Bl.* [3] **15**, 1027). Kocht man 6,345 g Trichlorchinon mit 3,26 g o-Amino-zimtsäure in Alkohol-Essigester 24 Stdn., so erhält man Dichlorchinon-bis-o-aminozimtsäure $C_6O_2Cl_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 1906) neben der Verbindung $C_6O_2Cl_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1906) (ASTRE, STÉVIGNON, *Bl.* [3] **15**, 1030). In Eisessig-

lösung entsteht aber bei 3-tägigem Kochen zunächst Dichlorchinon-bis-o-amino-zimtsäure, dann die Verbindung $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:C_6OCl_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 1906) (ASTRE, STÉVIGNON). Kocht man Trichlorchinon mit schwefelsaurem asymm. Benzoylphenylhydrazin in verd. Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, so entsteht 3.5.6-Trichlor-2-[benzoyl-phenyl-hydrazino]-benzochinon-(1.4) $C_6O_2Cl_3\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2079) (MC PHERSON, FISCHER, *Am. Soc.* **22**, 141).

Verbindung von Trichlorchinon mit Trichlorhydrochinon $C_{12}H_4O_4Cl_6$ = $C_6HO_2Cl_3 + C_6H_3O_2Cl_3$. *B.* Beim Verreiben gleicher Mengen von Trichlorhydrochinon und Trichlorchinon in Gegenwart von Wasser (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1323; vgl. auch STÄDELER, *A.* **69**, 324; GRAEBE, *A.* **146**, 27). — Purpurfarbenes Pulver mit $^1/_2$ H_2O. F: 115—117°.

2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1 oder 4), Trichlorchinon-monochlorimid C_6HONCl_4 = $O:C_6HCl_3:NCl$. *B.* Beim Versetzen einer schwach angesäuerten, wäßr. Lösung von salzsaurem Trichlor-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) mit Chlorkalklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 438; **24**, 429). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (SCH., A., *J. pr.* [2] **24**, 429). — Wird von wäßr. Salzsäure in Trichlorchinon und Tetrachlorchinon übergeführt (A., *J. pr.* [2] **28**, 435). Über die Einw. von HCl in Benzollösung vgl. WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **37**, 1497. Liefert mit 3 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (SCH., A., *J. pr.* [2] **24**, 431) neben geringen Mengen des 3-Chlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanils (Syst. No. 1874) (A., *J. pr.* [2] **28**, 428). Letztere Verbindung entsteht in größerer Menge (neben der ersteren) bei Einw. von 5 Mol.-Gew. Anilin auf die bei ca. 60° gesättigte alkoh. Lösung des Trichlorchinon-monochlorimids (A., *J. pr.* [2] **28**, 428). Mit o-Amino-phenetol reagiert Trichlorchinon-monochlorimid unter Bildung von 3.6-Dichlor-2.5-bis-[2-äthoxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (SCH., A., *J. pr.* [2] **24**, 432). Kondensiert sich mit 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin in alkoh. Lösung zum 2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-[p-dimethylamino-anil] (Syst. No. 1769) (SCH., A., *J. pr.* [2] **23**, 438; **24**, 435).

2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-hydrazon-(1 oder 4)-N-sulfonsäure bezw. **2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4)** $C_6H_3O_4N_2Cl_3S$ = $O:C_6HCl_3:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO\cdot C_6HCl_3\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-4-diazophenol (Syst. No. 2199) in eine möglichst konz. Lösung von Na_2SO_3; man zerlegt es mit Salzsäure (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 390). — Krystallinisch. Explodiert oberhalb 200°. — $Na_2C_6HO_4N_2Cl_3S$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2.3.5-Trichlor-benzochinon-(1.4)-diazid-(1 oder 4) $C_6HON_2Cl_3$ = $O:C_6HCl_3(N_2)$ s. 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon-(1.4), Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6O_2Cl_4$ = $O:C_6Cl_4:O$. *Bildung.* Aus 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, als Nebenprodukt neben 2.3.5.6-Tetrachlor-1-nitro-benzol (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] **15**, 281; BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **10**, 333; *A.* **192**, 236). Aus Perchlorbenzol beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (ISTRATI, *Bl.* [3] **3**, 184). Aus Phenol mit $KClO_3$ und Salzsäure, neben 2.4.6-Trichlor-phenol und Trichlorchinon (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 57, 60; GRAEBE, *A.* **146**, 8) sowie Dichlorchinon (BOUVEAULT, *A. ch.* [8] **13**, 142). Aus 2.4.6-Trichlor-phenol mit $KClO_3$ und Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 62) oder mit CrO_3 in Eisessig oder mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 160). Entsteht neben Trichlorchinon, wenn man auf 4 g 2.4.6-Trichlor-phenol 5—6 Minuten ein Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,41) und 6 ccm Salzsäure bei Wasserbadtemperatur einwirken läßt (LÉGER, *C. r.* **146**, 696; *Bl.* [4] **3**, 581). Aus Pentachlorphenol bei Einw. von kalter rauchender Salpetersäure (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 460; BILTZ, GIESE, *B.* **37**, 4018; vgl. BARRAL, *Bl.* [3] **27**, 272). Durch Einw. von Chlor auf Pentachlorphenol in salzsaurer Suspension bei Wasserbadtemperatur (BAR., *Bl.* [3] **27**, 273, 276). Aus Pikrinsäure bei Behandlung der heißen wäßr. Lösung mit Chlor, neben Chlorpikrin (STENHOUSE, *A.* **66**, 242), oder bei längerer Behandlung in siedendem Wasser mit Chlor in Gegenwart von Jod (STEN., *A.* **145**, 362) oder bei Einw. von siedendem Königswasser, neben Chlorpikrin (STEN., *A.* **66**, 242) oder von $KClO_3$ und Salzsäure (A. W. HOF., *A* **52**, 62; STEN., *A. Spl.* **6**, 212). Aus 2.3.5.6.2′.3′.5′.6′-Oktachlor-4.4′-dioxy-diphenylmethan beim Kochen mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, HUNKE, *A.* **349**, 95). Aus Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (S. 144) beim Erwärmen mit konz. oder rauchender Salpetersäure (BAR., *Bl.* [3] **11**, 709; BILTZ, *B.* **37**, 4009), beim Erwärmen mit ca. 5—6 Tln. konz. Schwefelsäure, die 1—2% Wasser enthält, auf dem Wasserbade (BAR., *Bl.* [3] **11**, 708; vgl. BILTZ, *B.* **37**, 4009), bei 24-stdg. Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 160° oder schneller beim Erhitzen mit Salzsäure, neben Pentachlorphenol (BAR., *Bl.* [3] **11**, 706, 709), beim Erhitzen mit $^1/_8$ Mol.-Gew. $AlCl_3$

im Druckrohr auf 160°, neben Pentachlorphenol (BAR., *Bl.* [3] 13, 345). Aus 1 g Heptachlor-1-methylal-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 577) durch Erhitzen mit je 5 ccm Eisessig und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 237). Aus Chinon mit $KClO_3$ und Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 65; STÄDELER, *A.* **69**, 327). Aus 2.3-, 2.5- und 2.6-Dichlor-chinon durch Chlorierung in Chloroform (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 584). Aus Trichlorchinon mit Chlor bei Gegenwart von Jod und Wasser (STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 210). Aus Salicylaldehyd oder Salicin in siedender wäßr. Kaliumchloratlösung durch Zusatz von Salzsäure, neben Trichlorchinon (A. W. HOF., *A.* **52**, 63, 64; GRAEBE, *A.* **146**, 11 Anm. 2). Aus chinasaurem Kupfer beim Destillieren mit Braunstein, Kochsalz und verd. Schwefelsäure (STÄD., *A.* **69**, 301, 326). Aus Salicylsäure beim Erhitzen mit $KClO_3$ und Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 63); ebenso aus 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 63) und aus 3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure (STEN., *A.* **78**, 4; vgl. HÜBNER, *A.* **195**, 45). Aus Anilin bei energischer Einw. von $KClO_3$ und Salzsäure (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **28**, 203; A. W. HOF., *A.* **47**, 67). Aus 2.4.6-Trichlor-1-nitramino-benzol in verd. alkoh. oder essigsaurer Lösung mittels HCl oder H_2SO_4, neben 2.4.6-Trichlor-anilin (ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 731). Man reduziert 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin mit granuliertem Zinn und konz. Salzsäure und versetzt die so erhaltene Lösung siedend heiß mit einem Überschuß von festem Kaliumchlorat (WITT, TÖCHE-MITTLER, *B.* **36**, 4392). Aus p-Phenylendiamin durch Chlor in Eisessig (KRAUSE, *B.* **12**, 52) oder neben Trichlorchinon durch $KClO_3$ und Salzsäure (GRAEBE, *A.* **263**, 19). Aus Anthranilsäure mit $KClO_3$ + Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 65), neben Trichlorchinon (WIDNMANN, *A.* **193**, 234); ebenso aus m-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (ERLENMEYER, *J.* **1861**, 404; WIDN.) und aus p-Amino-benzoesäure (WIDN.). Aus l-Tyrosin (Syst. No. 1911) mit $KClO_3$ und Salzsäure (STÄD., *A.* **116**, 99). Aus Isatin (Syst. No. 3206) mit $KClO_3$ + Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 65). Aus 5-Chlor-isatin und 5.7-Dichlor-isatin beim Einleiten von Chlor in eine alkoh. Lösung (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 272; *A.* **48**, 309) oder besser mit $KClO_3$ + Salzsäure (A. W. HOF., *A.* **52**, 65).

Darstellung. Gewinnung von rohem Chloranil (Gemenge von Trichlorchinon und Tetrachlorchinon) aus Phenol s. S. **635**. Zur Gewinnung von reinem Chloranil aus dem rohen Produkt des Handels löst man dieses in rauchender Salpetersäure, trägt in die orangegelbe Lösung eine gewisse Menge von fein pulverisiertem Kaliumchlorat ein, gießt die Masse in viel Wasser, sammelt den rein gelben, undeutlich krystallinischen Niederschlag, wäscht ihn aus und unterwirft ihn der Wasserdampfdestillation. Hierbei geht zuerst eventuell vorhandenes Dichlorchinon über, worauf Trichlorchinon langsam überzudestillieren beginnt. Man läßt nun erkalten, löst den aus Chloranil und Trichlorchinon bestehenden Destillationsrückstand in Eisessig und sättigt die Lösung mit HCl, um das Trichlorchinon in Tetrachlorhydrochinon zu verwandeln. Man überläßt das Ganze einige Tage sich selbst, gießt es in Wasser, sammelt den aus Chloranil und Tetrachlorhydrochinon bestehenden Niederschlag, wäscht ihn aus, behandelt ihn mit heißer konz. Salpetersäure, trägt die Masse in Wasser ein, wäscht, trocknet und krystallisiert aus Toluol um (BOUVEAULT, *A. ch.* [8] **13**, 142; vgl. ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 15 Anm.). — In ein Gemisch aus 60 g p-Phenylendiamin, 920—950 ccm roher Salzsäure und 175—180 ccm Wasser trägt man im Laufe eines Tages langsam 250 g $KClO_3$ ein, so daß das Gemisch anfangs nicht über 35—40° warm wird und später nur 20° bis 30° warm bleibt, läßt über Nacht stehen und erwärmt dann langsam auf 100°, bis alles $KClO_3$ zerstört ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut gewaschen und abgepreßt oder getrocknet, bis er nicht erheblich mehr als 250 g wiegt. Dann erwärmt man ihn mit 350 bis 400 ccm roher Salzsäure 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade und gibt $KClO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ hinzu (GRAEBE, *A.* **263**, 23; vgl. ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 15 Anm.). — Darst. aus Anilin durch Behandlung mit $Na_2Cr_2O_7$ und Salzsäure: ELBS, BRUNNSCHWEILER, *J. pr.* [2] **52**, 560.

Physikalische Eigenschaften. Goldgelbe Blättchen (aus Toluol oder Eisessig); Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **210**, 155; FELS, *Z. Kr.* **37**, 477; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 142). Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 290° (GRAEBE, *A.* **263**, 19). Sublimiert bei langsamem Erhitzen unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 280; *A.* **48**, 314). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 236, 257. D: 1,933 (RIES, bei FELS, *Z. Kr.* **37**, 477). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in Äther (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 58); schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 213). Unlöslich in kaltem Ligroin (BEILSTEIN, KURBATOW, Ж. **10**, 333; *A.* **192**, 236). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 519,0 Cal., bei konst. Vol.: 520,1 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 500).

Chemisches Verhalten. Oxydationsmittel (Königswasser, konz. heiße Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil (vgl. ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 280; *A.* **48**, 315). Chloranil wird durch schweflige Säure zu Tetrachlorhydrochinon reduziert (STÄDELER, *A.* **69**, 327; GRAEBE, *A.* **146**, 9; **263**, 28; STEN., *A. Spl.* **6**, 213; BOUVEAULT, *C. r.* **129**, 55); daneben bildet sich eine Säure, die bei der Sublimation Trichlorhydrochinon liefert (STEN., *A. Spl.* **6**, 214; GRAEBE, *A.* **263**, 28). Reduktion von Chloranil zu Tetrachlorhydrochinon erfolgt auch

durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *B.* **13**, 1430; *A.* **210**, 155), beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (SARAUW, *A.* **209**, 125; LE., SCHU., *B.* **13**, 1430; *A.* **210**, 155) durch Digerieren mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor (STEN., *A. Spl.* **6**, 213) oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GRAEBE, *A.* **263**, 29), beim Erwärmen mit alkoh. Hydrazinlösung, wobei das Additionsprodukt des Tetrachlorhydrochinons mit Hydrazin $C_6Cl_4(OH)_2 + N_2H_4$ (Bd. VI, S. 851) entsteht (PURGOTTI, *G.* **24** I, 582), bei Behandlung mit Hydroxylaminlösung (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 501), durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 155). Chloranil kann als Oxydationsmittel zur Überführung von Leukobasen in Farbstoffen dienen, z. B. von Leukomalachitgrün in Malachitgrün (O. FISCHER, *A.* **206**, 130; Höchster Farbw., D. R. P. 11412; *Frdl.* **1**, 64). Chloranil oxydiert auch Dimethylanilin in alkoh. Lösung zu Methylviolett (GREIFF, *B.* **12**, 1610; Höchster Farbw., D. R. P. 8251; *Frdl.* **1**, 66). — Bei Behandlung von Chloranil mit verd. Alkalilauge erhält man die Alkalisalze des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-chinons (Chloranilsäure) (Syst. No. 798) (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 282; *A.* **48**, 315; GRAEBE, *A.* **146**, 31; **263**, 24; STEN., *A. Spl.* **8**, 14). Beim Auflösen von Chloranil in wäßr. Ammoniak wird 3.6-Dichlor-2-oxy-5-amino-chinon (Chloranilaminsäure) (Syst. No. 1878) erhalten (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 288; *A.* **48**, 319). Mit alkoh. Ammoniak entsteht 3.6-Dichlor-2.5-diamino-chinon (Chloranilamid) (Syst. No. 1874) (LAURENT, *A.* **52**, 347; v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 183). Erwärmt man Chloranil mit der doppelten Menge $NaNO_2$ in konz. wäßr. Lösung auf dem Wasserbade, so bildet sich 3.6-Dinitro-2.5-dioxy-chinon (Nitranilsäure, Syst. No. 798) (NEF, *B.* **20**, 2028; *Am.* **11**, 17). Beim Eintragen von Chloranil in eine verd. Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium entsteht als Hauptprodukt das Kaliumsalz der 3.6-Dichlor-hydrochinon-disulfonsäure-(2.5) (Syst. No. 1563), während mit einer konz. Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium vorzugsweise das Kaliumsalz der Thiochronsäure $HO \cdot C_6(SO_3H)_4(O \cdot SO_3H)$ (Syst. No. 1563) gebildet wird (HESSE, *A.* **114**, 313, 327; GREIFF, *J.* **1863**, 391; GRAEBE, *A.* **146**, 39). Dieses bildet sich reichlicher bei der Umsetzung von Chloranil mit neutralem schwefligsaurem Kalium in konz. wäßr. Lösung (GRAEBE, *A.* **146**, 41). Die bei der Einw. von Schwefelverbindungen, wie Thiosulfat, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff oder Rhodanalkali auf Chloranil entstehenden Verbindungen geben mit 4-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure-(3) (Syst. No. 1854) und analogen Verbindungen zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen geeignete Zwischenprodukte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 167012; *C.* **1906** I, 798). Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g Chloranil mit 5 g Braunstein und 15 g Salzsäure (D: 1,19) auf 180° entsteht Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) (S. 574) (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 15). Chloranil liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf **135—140°**, vorteilhaft in Gegenwart von etwas PCl_3, eine Verbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Phosphorsäure-mono-pentachlorphenylester gibt (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 18; BARRAL, *Bl.* [3] **13**, 420) und Oktachlor-cyclohexadien-(1.4) (BARRAL), bei 190—200° Hexachlorbenzol (GRAEBE, *A.* **263**, 30; vgl. GR., *A.* **146**, 12). Verhalten von Chloranil beim Erhitzen mit rotem Phosphor: WICHELHAUS, *B.* **38**, 1726.

Chloranil gibt mit Cyclopentadien in Benzol Cyclopentadien-chloranil (S. 639) (ALBRECHT, *A.* **348**, 45). Gibt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen chinhydronartige farbige Additionsprodukte (HAAKH, *B.* **42**, 4594). Behandelt man Chloranil mit 5—6 Mol.-Gew. methylalkoh. Natriummethylat in der Kälte, so erhält man ein grünes Produkt, das durch Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit verd. Säuren das Bis-hemiacetal des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinons $\begin{matrix}HO\\CH_3\cdot O\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C(O\cdot CH_3):CCl\\CCl:C(O\cdot CH_3)\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O\cdot CH_3\\OH\end{matrix}$ (Syst. No. 798) und Tetrachlorhydrochinon liefert (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 602). Wäscht man das zuerst entstehende grüne Produkt mit einem Gemisch gleicher Teile Methylalkohol und Wasser, dann mit Methylalkohol und Benzol, so zeigt es die Zusammensetzung $C_6O_2Cl_4 + CH_3 \cdot ONa$ (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 427). Fügt man zu einer Suspension von Chloranil in Methylalkohol bei Siedetemperatur allmählich die berechnete Menge 1%iger methylalkoholischer Kalilauge, so bilden sich 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinon und 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-chinon (Syst. No. 798) (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 368; **43**, 260). Äthylmercaptan setzt sich mit Chloranil bei Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kalilauge unter Bildung von Tetrakis-äthylthio-chinon (Syst. No. 846) um (SAMMIS, *Am. Soc.* **27**, 1122). Beim Erwärmen von 25 g Chloranil mit einer wäßr. Lösung von 25 g Chloranil mit einer wäßr. Lösung von 25 g Phenol und 12 g KOH auf dem Wasserbade entsteht 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon (Syst. No. 798) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 595). Acetylchlorid gibt mit Chloranil bei 160—180° Tetrachlorhydrochinon-diacetat (GRAEBE, *A.* **146**, 12). Läßt man auf eine Suspension von Chloranil in Wasser 2 Mol.-Gew. Cyanamid und 4 Mol.-Gew. KOH, in Wasser gelöst, einwirken, so entsteht das Kaliumsalz des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-cyanimids $NC \cdot N:C\!<\!\begin{matrix}CCl:C(OH)\\C(OH):CCl\end{matrix}\!>\!C:N \cdot CN$ (Syst. No. 798) (IMBERT, *C. r.* **126**, 1879). Chloranil reagiert mit Natriummalonester unter Bildung von 3.6-Dichlor-chinon-2.5-bis-malonsäurediäthylester $C_6O_2Cl_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 38). Mit Natriumacetessigester liefert Chloranil je nach den Versuchsbedingungen „Trichlorchinonacetessigester" $C_{12}H_9O_5Cl_3$ (Syst. No. 1337) oder „Dichlorchinon-bis-acetessigester"

$C_{18}H_{18}O_8Cl_2$ (Syst. No. 1382) (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 65, 71; vgl. GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 247). Beim Kochen von Chloranil mit alkoh. Anilinlösung erhält man 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon (Syst. No. 1874) (HESSE, *A.* **114**, 306; A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415; v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 187). Chloranil verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. m-Nitro-anilin zu einem Additionsprodukt (Syst. No. 1671), addiert aber nicht o- oder p-Nitro-anilin (NIEMEYER, *A.* **228**, 326). Verhalten von Chloranil gegen o- und p-Toluidin und andere Basen: v. KN., SCH., *A.* **210**, 189. Mit Sulfanilsäure kondensiert sich Chloranil in Gegenwart von Kalilauge zu Dichlor-bis-[4-sulfo-anilino]-chinon $C_6O_2Cl_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$ (Syst. No. 1923) (IMBERT, PAGÈS, *Bl.* [3] **19**, 575). Chloranil gibt mit Oxy-amino-carbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphthalinreihe beizenfärbende Chinonimidfarbstoffe (v. HEYDEN, D. R. P. 119863; *C.* **1901** I, 1028). Beim Erwärmen von 3,5 Mol.-Gew. Pyridin mit 1 Mol.-Gew. Chloranil in Essigesterlösung erhält man eine Verbindung $C_{11}H_5O_3NCl_2$ (s. bei Umwandlungsprodukt des Pyridins, Syst. No. 3051) (IM., *C. r.* **133**, 162, 939). Über die Einw. von Pyridin auf Chloranil siehe auch IM., *Bl.* [3] **19**, 1008.

Chloranil liefert mit Phenylhydrazonen, mit Diphenylamin, Indolen, Pyrrol und mit Carbazol in siedender äther. Lösung charakteristische Färbungen (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 101; *G.* **41** I, 667).

Mikrochemischer Nachweis von Chloranil: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1155.

Cyclopentadien-tetrachlorchinon, Cyclopentadien-chloranil $C_{11}H_6O_2Cl_4$ = $C_5H_5 \cdot ClC{<}{\begin{matrix}CO-CCl\\CHCl \cdot CO\end{matrix}}{>}CCl$ (?). *B.* Aus Chloranil in Benzol mit 2 Mol.-Gew. Cyclopentadien in Gegenwart von Trimethylaminlösung (ALBRECHT, *A.* **348**, 45). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 146—146,5°. Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure löst violett, alkoh. Kali gelbrot unter Zersetzung. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reduziert. Im Sonnenlicht werden 2 At.-Gew. Brom addiert. Phenylhydrazin reagiert heftig.

Cyclopentadien-chloranil-dibromid $C_{11}H_6O_2Cl_4Br_2$. *B.* Aus Cyclopentadien-chloranil in Chloroform und Brom im direkten Sonnenlicht (ALBRECHT, *A.* **348**, 46). — Blättchen (aus Eisessig). F: 269°.

2-Brom-benzochinon-(1.4), Bromchinon $C_6H_3O_2Br = O:C_6H_3Br:O$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung; das Bromchinon wird der Lösung durch CS_2 entzogen (SARAUW, *A.* **209**, 106). — Treppenförmig übereinander gelagerte Tafeln (aus Petroläther). F: 55—56° (SA.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in feinen Nädelchen (SA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Petroläther und in heißem Wasser (SA.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 626. — Wandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine braunschwarze klebrige Masse um (SA.). Löst sich in Ammoniak und Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht (SA.). Färbt die Haut rotbraun (SA.).

Verbindung von Bromchinon mit Bromhydrochinon $C_{12}H_8O_4Br_2 = C_6H_3O_2Br + C_6H_5O_2Br$. *B.* Aus Bromhydrochinon und $FeCl_3$ oder Dichromatmischung (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1325). — Aus den Komponenten durch Kochen mit Wasser und schnelles Abkühlen (L., B.). — Bronzeglänzende Nadeln. F: 98°.

2-Brom-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 2-Brom-chinon-oxim-(4) bezw. **2-Brom-4-nitroso-phenol** $C_6H_4O_2NBr = O:C_6H_3Br:N \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_3Br \cdot NO$. *B.* Aus Bromchinon und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (KEHRMANN, *B.* **21**, 3317). — Zersetzt sich bei 142° (unkorr.). Schwer löslich in siedendem Benzol, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

5-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-2-brom-chinon $C_6H_2O_2ClBr = O:C_6H_2ClBr:O$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Chlor-2-brom-hydrochinon mit verd. Salpetersäure (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 160) oder Eisenchlorid (H. SCHULZ, *B.* **15**, 656). Entsteht neben 6-Chlor-2-brom-chinon beim Kochen von 5.6-Dichlor-2.3-dibrom-cyclohexandion-(1.4) mit Alkohol (NEF, *Am.* **13**, 424). Beim Behandeln von 6-Chlor-3-brom-anilin mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure (NEF; CLARK, *Am.* **14**, 562). — Gelbe Spieße. Monoklin prismatisch (FOCK, *J.* **1882**, 777; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 141). F: 172° (H. SCH.), 175° (C.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (L., G. SCH.). In Äther schwerer löslich als das 6-Chlor-2-brom-chinon (N.).

6-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-2-brom-chinon $C_6H_2O_2ClBr = O:C_6H_2ClBr:O$. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-hydrochinon durch Oxydation (LING, *Soc.* **61**, 563). In kleiner Menge aus 6-Chlor-2.4-dibrom-phenol und Salpetersäure (D: 1,5) unter guter Kühlung (L.). Entsteht neben 5-Chlor-2-brom-chinon beim Kochen von 5.6-Dichlor-2.3-dibrom-cyclohexandion-(1.4) mit Alkohol (NEF, *Am.* **13**, 424). Beim Kochen von 6-Chlor-2-brom-

4-amino-phenol mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure (NEF; CLARK, *Am.* **14**, 565). — Nadeln. F: 114—115° (C.), 113° (N.). In Äther leichter löslich als das 5-Chlor-2-brom-chinon (N.).

2-Chlor-x-brom-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_6H_2ON_2ClBr = O:C_6H_2ClBr(N_2)$ s. 2-Chlor-x-brom-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.5-Dichlor-2-brom-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-2-brom-chinon $C_6HO_2Cl_2Br = O:C_6HCl_2Br:O$. *B.* Beim Bromieren von 2.6-Dichlor-chinon in Eisessig (LING, *Soc.* **61**, 566). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 168°. — Gibt mit schwefliger Säure 3.5-Dichlor-2-brom-hydrochinon. Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge entsteht 6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-chinon (Chlorbromanilsäure, Syst. No. 798).

3.6-Dichlor-2-brom-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-2-brom-chinon $C_6HO_2Cl_2Br = O:C_6HCl_2Br:O$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine eisessigsaure Lösung von 2.5-Dichlor-chinon (LING, *Soc.* **61**, 564). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol, wenig in Petroläther. — Gibt mit schwefliger Säure 3.6-Dichlor-2-brom-hydrochinon. Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-chinon (Chloranilsäure, Syst. No. 798).

3.5.6-Trichlor-2-brom-benzochinon-(1.4), Trichlorbromchinon $C_6O_2Cl_3Br = O:C_6Cl_3Br:O$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon mit Brom auf 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* **6**, 219) oder durch Bromierung in Eisessig bei ca. 100° (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 592). Bei der Oxydation von Trichlorbromhydrochinon mit konz. Salpetersäure (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 162). Aus Hydrochinon mit Brom in konz. Salzsäure (BENEDIKT, *M.* **1**, 347). — Gelbe Säulen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* **210**, 162; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 142). F: 290° (LI., B.). Sublimiert bei ca. 160° (LE.; G. SCH.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Äther (LE., G. SCH.). — Liefert mit verd. Alkalilaugen Chlorbromanilsäure und Chloranilsäure (LE., G. SCH.; LI., BA.).

2.5-Dibrom-benzochinon-(1.4), 2.5-Dibrom-chinon $C_6H_2O_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2:O$. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Lösung von 2.5-Dibrom-hydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, *M.* **1**, 346) oder Eisenchlorid (SARAUW, *A.* **209**, 113). Aus 2.5-Dibrom-1.4-diamino-benzol durch Oxydation (JACKSON, CALHANE, *Am.* **28**, 462). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). Monoklin prismatisch (FELS, *Z. Kr.* **37**, 474; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 141). F: 188° (S.). Sublimierbar (S.). D: 2,436 (F.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (S.). — Beim Kochen mit konz. Natronlauge entstehen 2.5-Dibrom-hydrochinon und Bromanilsäure (S.).

Verbindung von 2.5-Dibrom-chinon mit 2.5-Dichlor-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2 = C_6H_2O_2Br_2 + C_6H_4O_2Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-chinon und 2.5-Dichlor-hydrochinon beim Kochen der wäßr. Lösung (LING, BAKER, *Soc.* **63**, 1327). — Blauschwarze Nadeln mit 2 Mol. Wasser. F: 135—143°.

Verbindung von 2.5-Dibrom-chinon mit 2.5-Dibrom-hydrochinon $C_{12}H_6O_4Br_4 = C_6H_2O_2Br_2 + C_6H_4O_2Br_2$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von 2.5-Dibrom-hydrochinon mit überschüssigem 2.5-Dibrom-chinon (L., B., *Soc.* **63**, 1326). — Dunkelviolette Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Wird gegen 95° hellgelb und schmilzt bei 145—150°.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4), 2.6-Dibrom-chinon $C_6H_2O_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2:O$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenol durch Eintragen in 5 Tle. rote rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung und Stehenlassen der Lösung (LEVY, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 158). Aus 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom") mit rauchender Salpetersäure (ZINCKE, *A.* **320**, 146 Anm. 6), bei $^1/_2$—2-stdg. Erhitzen der Eisessiglösung mit Bleiacetat auf 60—70° (THIELE, EICHWEDE, *B.* **33**, 673), beim Kochen mit Silbernitratlösung (KASTLE, *Am.* **27**, 42). Aus 2.6-Dibrom-anilin durch Oxydation (HEINICHEN, *A.* **253**, 285). Aus schwefelsaurem 2.6-Dibrom-4-amino-phenol mit $K_2CrO_4 + H_2SO_4$ (H.). Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1923) mit $K_2CrO_4 + H_2SO_4$ (H.). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 131—132° (H.), 131° (K.). Sublimiert nicht unzersetzt schon bei 100°; mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.).

Über eine als Dibromchinon $C_6H_2O_2Br_2$ aufgefaßte Verbindung vom Schmelzpunkt 76° aus 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol vgl. BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 465.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_2ONClBr_2 = O:C_6H_2Br_2:NCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine 10%ige wäßr., etwas angesäuerte Lösung des Zinndoppelsalzes von 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (MÖHLAU, *B.* **16**, 2845). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 83° (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* **26**, 2262), 80° (M.). Zersetzt sich bei 121° (M.). Liefert mit Phenol und Natronlauge das Natriumsalz des Indophenols $C_{12}H_7O_2NBr_2$, dessen Leukoverbindung 3.5-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylamin (Syst. No. 1852) ist (M.).

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-naphthyl-(1)-imid]-(4) oder Naphthochinon-(1.4)-mono-[2.6-dibrom-4-oxy-phenyl-imid] $C_{16}H_9O_2NBr_2 = O:C_6H_2Br_2:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ oder $O:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln von 20 g 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4), gelöst in 300 ccm Äther, mit 400 ccm einer wäßr. Lösung von 9,6 g α-Naphthol und 5,4 g NaOH; man wäscht das ausgeschiedene Natriumsalz mit Äther und zersetzt es durch Essigsäure (Möhlau, Uhlmann, *A.* **289**, 105). — Braunrote Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich gegen 201°, ohne zu schmelzen. Löslich mit gelbroter Farbe in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum der Verbindung und ihres Natriumsalzes: M., U., *A.* **289**, 129. — Liefert bei der Reduktion mit Traubenzucker und Natronlauge in heißem verd. Alkohol [3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-amin. Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Naphthochinon-(1.4), 2.6-Dibrom-chinon, 2.6-Dibrom-4-amino-phenol und 4-Amino-1-oxy-naphthalin. — Natriumsalz. Blaue, grünschillernde Nadeln. Leicht löslich mit blauer Farbe in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-diimid, 2.6-Dibrom-chinon-diimid $C_6H_4N_2Br_2 = HN:C_6H_2Br_2:NH$.

Verbindung mit 2.6-Dibrom-1.4-diamino-benzol und Bromwasserstoff $C_6H_4N_2Br_2 + C_6H_6N_2Br_2 + 2HBr$ s. bei 2.6-Dibrom-1.4-diamino-benzol, Syst. No. 1776.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 2.6-Dibrom-chinon-oxim-(4) bezw. **2.6-Dibrom-4-nitroso-phenol** $C_6H_3O_2NBr_2 = O:C_6H_2Br_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot NO$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-chinon und salzsaurem Hydroxylamin (Kehrmann, *B.* **21**, 3318). Beim Eintragen einer Lösung von 2,6 Tln. Brom, gelöst in verd. Alkohol, in eine stark gekühlte alkoh. Lösung von 1 Tl. Chinonoxim (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 674), neben anderen Produkten (Bridge, *A.* **277**, 102). Das Kaliumsalz (s. u.) entsteht aus Chinonoxim in alkal. Lösung mit Kaliumhypobromitlösung; man zerlegt es mit Essigsäure (Forster, Robertson, *Soc.* **79**, 687). — Braune Nadeln (aus Toluol, Alkohol oder Eisessig); Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 160° und detoniert zwischen 168° und 175° (Fo., R.). F: 170° (Zers.) (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Eisessig (O. Fi., H.), schwer in Wasser (Fo., R.). Löslich in Sodalösung und konz. Schwefelsäure (Fo., R.). — Wird durch verd. Salpetersäure zu 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol oxydiert (K.; Fo., R.). Konz. Salpetersäure liefert 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Fo., R.). Zinn und Salzsäure reduzieren zu 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (O. Fi., H.; Fo., R.). — $KC_6H_2O_2NBr_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe (Fo., R.).

Acetat $C_8H_5O_3NBr_2 = O:C_6H_2Br_2:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-chinon-oxim-(4) durch Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (Forster, Robertson, *Soc.* **79**, 688). — Carminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (Zers.).

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-semicarbazon-(4), 2.6-Dibrom-chinon-semicarbazon-(4) bezw. **3.5-Dibrom-4-oxy-benzolazoformamid** $C_7H_5O_2N_3Br_2 = O:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chinon-monosemicarbazon (S. 629) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Borsche, *A.* **334**, 175). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225°. — Löst sich in verd. Alkali zunächst unverändert mit gelbroter Farbe; die Lösung entwickelt beim Erwärmen Ammoniak und gibt dann beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 2.6-Dibrom-phenol.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-hydrazon-(4)-N-sulfonsäure, 2.6-Dibrom-chinon-hydrazon-(4)-N-sulfonsäure bezw. **2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2Br_2S = O:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich beim Erwärmen von 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol (Syst. No. 2199) mit Natriumdisulfitlösung aus (Böhmer, *J. pr.* [2] **24**, 465). Man erhält die freie Säure aus dem Natriumsalz mit Salzsäure (Hantzsch, Davidson, *B.* **29**, 1532). — Gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser und Alkohol (H., D.). — $NaC_6H_3O_4N_2Br_2S + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol, leicht in Wasser, Äther, CS_2, Benzol (B.). Verpufft nicht beim Erhitzen. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. — Silbersalz. Gelbe Nadelbüschel (B.). — $Ba(C_6H_3O_4N_2Br_2S)_2 + 5H_2O$. *B.* Durch Versetzen einer heiß gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ (B.). Goldgelbe Schüppchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, CS_2 und Benzol.

2.6(?)-Dibrom-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-semicarbazon-(4), 2.6(?)-Dibrom-chinon-imid-(1)-semicarbazon-(4) bezw. **3.5(?)-Dibrom-4-amino-benzolazoformamid** $C_7H_6ON_4Br_2 = HN:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Chinon-imid-semicarbazon (S. 629) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Borsche, Reclaire, *B.* **40**, 3810). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 183°.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_6H_2ON_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2(N_2)$ s. 3.5-Dibrom-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_6H_2ON_2Br_2 = O:C_6H_2Br_2(N_2)$ s. 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon $C_6O_2Cl_2Br_2 = O:C_6Cl_2Br_2:O$. *B.* Aus Chinon-bis-chlorimid beim Erwärmen der Eisessiglösung mit 2 Mol.-Gew. Brom unter Zusatz von Wasser (Krause, *B.* **12**, 53; vgl. Ling, *Soc.* **61**, 577). Aus 2.5-Dichlor-chinon in 10 Tln. Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom bei 70—80° (Ling, *Soc.* **61**, 573; vgl. Levy, *B.* **18**, 2367; Hantzsch, Schniter, *B.* **20**, 2280). Aus 2.6-Dichlor-chinon in siedendem Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom (unter Umlagerung) (Ling, *Soc.* **61**, 570, 576; vgl. Levy, *B.* **16**, 1447; H., Sch.). Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Brom und Wasser (Ling, *Soc.* **51**, 786; **61**, 577). — Goldbraune Tafeln (aus Benzol bei langsamem Verdunsten). Monoklin prismatisch (Liweh, *Z. Kr.* **11**, 247; Pope, *Soc.* **61**, 573; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 143). F: 292° (Ling, *Soc.* **61**, 573). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther, siedendem Alkohol und kaltem Eisessig, leichter in siedendem Eisessig und reichlich in kochendem Benzol (Levy, *B.* **18**, 2368; Ling, *Soc.* **61**, 573). — Wird von Zinnchlorürlösung (K.; Levy, *B.* **16**, 1447; **18**, 2368), durch Hydroxylaminlösung (H., Sch.), durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Ling, *Soc.* **61**, 576) zu 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-hydrochinon reduziert. Gibt bei Behandlung mit Alkalilaugen Doppelverbindungen von chloranilsauren und bromanilsauren Alkalien (Ling, *Soc.* **61**, 569, 574, 576; vgl. Kr.; Levy, *B.* **16**, 1448; **18**, 2370; H., Sch.).

Dasselbe (?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrochinon in konz. Salzsäure (Benedikt, *M.* **1**, 347).

3.5-Dichlor-2.6-dibrom-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon $C_6O_2Cl_2Br_2 = O:C_6Cl_2Br_2:O$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon mit Chromsäuregemisch (Ling, *Soc.* **61**, 578). Entsteht neben wenig 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon beim Stehen einer eisessigsauren Lösung von 2.6-Dichlor-chinon mit Brom in der Kälte (L.). — Sechsseitige Tafeln (aus Benzol). Monoklin (?) (Pope, *Soc.* **61**, 578). F: 291°. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-hydrochinon. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Chlorbromanilsäure.

Über ein Dichlordibromchinon s. auch den letzten Absatz des vorigen Artikels.

2.3.5-Tribrom-benzochinon-(1.4), Tribromchinon $C_6HO_2Br_3 = O:C_6HBr_3:O$. *B.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von Tribromhydrochinon in verd. Alkohol mit Eisenchlorid (Sarauw, *A.* **209**, 120; vgl. Stenhouse, *A. Spl.* **8**, 20). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (Sa.). Sublimiert in feinen farnkrautähnlichen Gebilden (Sa.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig (Sa.). Färbt sich beim Übergießen mit Alkalien grün und löst sich dann mit brauner Farbe; gibt beim Kochen mit konz. Natronlauge Tribromhydrochinon und Bromanilsäure (Sa.).

6-Chlor-2.3.5-tribrom-benzochinon-(1.4), Chlortribromchinon $C_6O_2ClBr_3 = O:C_6ClBr_3:O$. *B.* Aus Chlorchinon durch Bromierung (Ling, Baker, *Soc.* **61**, 590). Beim Eintropfen von 3 Mol.-Gew. Brom in eine 60° warme eisessigsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlorhydrochinon; man fügt nach einigen Stunden vorteilhaft etwas Salpetersäure hinzu (L., B.). Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol beim Erwärmen mit 4 Mol.-Gew. Brom und Wasser (L., *Soc.* **51**, 783). Aus 6-Chlor-4-brom-2-nitro-phenol durch Erwärmen mit Brom und Wasser (L.). — Gelbe Tafeln (aus Benzol, Eisessig oder Aceton). Pseudorhombisch (Fels, *Z. Kr.* **37**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 143). F: 292° (L., B.), 302—303° (F.). D: 2,66 (Ries bei F.). — Gibt mit Zinnchlorürlösung (L.) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (L., B.) Chlortribromhydrochinon. Wird beim Erwärmen mit verd. Alkalilaugen in Doppelverbindungen von chlorbromanilsaurem Salz mit bromanilsaurem Salz (s. bei Bromanilsäure, Syst. No. 798) übergeführt (L., B.); in einem Falle erhielten L., B. (*Soc.* **61**, 590; vgl. L., *Soc.* **51**, 784) bei der Einw. von Kalilauge das Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure.

2.3.5.6-Tetrabrom-benzochinon-(1.4), Tetrabromchinon, Bromanil $C_6O_2Br_4 = O:C_6Br_4:O$. *B.* Aus Phenol mit der 10-fachen Menge Brom in Gegenwart von Jod und Wasser (Stenhouse, *A. Spl.* **8**, 19). Aus 2.4.6-Tribrom-phenol in Eisessig mittels eines großen Überschusses von Brom (Auwers, Büttner, *A.* **302**, 133, 142), mit CrO_3 in Eisessig (Levy, Schultz, *A.* **210**, 159), mit 6 Tln. $H_2S_2O_7$, neben Bromanilsäure (Salzmann, *B.* **20**, 1997). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser, neben Brompikrin (Sten., *A.* **91**, 307). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Hydrochinon (Sarauw, *A.* **209**, 126). Aus Tetrabromhydrochinon mit $FeCl_3$ in Eisessiglösung (Sar., *A.* **209**, 125). Aus

Cyclohexandion-(1.4) mit Brom (HERRMANN, *A.* **211**, 322). Aus Chinon mit überschüssigem Brom in heißem Eisessig (SAR., *A.* **209**, 126). Als Nebenprodukt beim Erhitzen von Benzoesäure mit Brom und Wasser auf 130—160°, neben m-Brom-benzoesäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 233, 255). Aus Salicylsäure beim Kochen der Lösung in etwas Eisessig mit überschüssigem Brom, neben 2.4.6-Tribrom-phenol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* **278**, 348), in gleicher Weise aus p-Oxy-benzoesäure und Anissäure (SCH., MA.). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin mit heißer konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (LOSANITSCH, *B.* **15**, 472). Durch Erhitzen von Cumarin in wäßr. Suspension mit überschüssigem Brom, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 421). Aus Cumarilsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Brom und Wasser, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure (SI., WEN.). Beim Erhitzen von Eiweißkörpern mit Brom und Wasser in Druckflaschen im Wasserbade (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **159**, 320). — *Darst.* Man läßt 4 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 30 g Hydrochinon in 300 ccm Eisessig unter Schütteln einfließen, läßt nach dem Eintragen des Broms einige Stunden stehen und erwärmt dann die Lösung unter Zugabe von etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade (LING, *Soc.* **61**, 568). Man gießt allmählich die Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig zu 40 ccm Brom, welches durch kaltes Wasser gekühlt wird, läßt über Nacht stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von HBr aufgehört hat und etwas überschüssiges Brom entwichen ist, gibt Wasser hinzu, erwärmt und filtriert. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Rückstand erwärmt man einige Stunden mit 40 ccm roher Salpetersäure (36—40° Bé); hierauf dampft man zur Trockne ein, erwärmt den Rückstand nochmals mit 40 ccm rauchender Salpetersäure 2—3 Stdn. anfangs mäßig, dann auf siedendem Wasserbade und versetzt schließlich mit Wasser. Man krystallisiert das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Bromanil aus Toluol (GRAEBE, WELTNER, *A.* **263**, 33).

Schwefelgelbe, goldglänzende Blätter (aus Eisessig); dicke Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *J.* **1890**, 1371; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 144). Schmilzt bei 300° (GR., WEL.). Sublimiert sehr leicht in schwefelgelben Krystallen (STEN., *A.* **91**, 310). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Äther, beträchtlich in siedendem Alkohol (STENHOUSE, *A.* **91**, 310). — Wird durch Digerieren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (STEN., *A. Spl.* **8**, 20), sowie durch Erhitzen in Eisessig-Suspension mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (SAR., *A.* **209**, 124) in Tetrabromhydrochinon übergeführt. Tetrabromhydrochinon entsteht auch bei Behandlung von Bromanil mit SO_2 in Alkohol oder siedendem Wasser; in letzterem Falle wird daneben eine Säure erhalten, die bei der Sublimation etwas Tribromhydrochinon liefert (STEN., *A.* **91**, 310; *A. Spl.* **8**, 20). Beim Erhitzen von Bromanil mit $PCl_5 + POCl_3$ auf 190° entsteht quantitativ Perchlorbenzol (GR., WEL.) Beim Erhitzen mit PBr_5 (RUOFF, *B.* **10**, 403) oder $PBr_5 + PBr_3$ auf 260° (GR., WEL.) resultiert Perbrombenzol. Bromanil liefert mit KI in Aceton ein Dibrom-dijod-chinon (TORREY, HUNTER, *B.* **38**, 555). Beim Auflösen von Bromanil in Kalilauge erhält man 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-chinon (Bromanilsäure, Syst. No. 798) (STEN., *A.* **91**, 311). Mit wäßr. Ammoniak setzt sich Bromanil zu 3.6-Dibrom-2-oxy-5-amino-chinon (Bromanilaminsäure, Syst. No. 1878) um, mit alkoh. Ammoniak zu 3.6-Dibrom-2.5-diamino-chinon (Bromanilamid, Syst. No. 1874) (STEN., *A.* **91**, 312). Bromanil liefert mit einer verd. Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium das Kaliumsalz der 3.6-Dibrom-hydrochinon-disulfonsäure-(2.5) (Syst. No. 1563), mit einer konz. Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium als Hauptprodukt das Kaliumsalz der Thiochronsäure $HO \cdot C_6(SO_3H)_4(O \cdot SO_3H)$ (Syst. No. 1563) (GR., WEL.). Kocht man Bromanil mit absol. Alkohol und entwässertem Kaliumacetat oder Natriumcarbonat, so erhält man Dibrom-diäthoxy-chinon (Syst. No. 798) (BENTLEY, *Am.* **20**, 479). Dieses entsteht auch, wenn man Bromanil mit einer alkoh. Natriumphenolatlösung kocht, die durch Lösen von Natrium in absol. Alkohol und Hinzufügen von Phenol gewonnen wird (BENT.). Stellt man dagegen die Natriumphenolatlösung mit 95%igem Alkohol dar und kocht diese mit Bromanil, so erhält man 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-chinon (BENT.; vgl. JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 652). Bromanil gibt bei der Einw. von Cyanamid in Gegenwart von Kalilauge das Kaliumsalz des 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-cyanimids (Syst. No. 798) (IMBERT, *C. r.* **126**, 529).

2.6-Dijod-benzochinon-(1.4), 2.6-Dijod-chinon $C_6H_2O_2I_2 = O:C_6H_2I_2:O$. *B.* Aus 2.4.6-Trijod-phenol durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **26**, 2377). Aus 2.6-Dijod-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4) in stark schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge CrO_3 (K., *J. pr.* [2] **37**, 336). Aus schwefelsaurem 2.6-Dijod-4-amino-phenol in verd. Schwefelsäure mit Kaliumchromat (SEIFERT, *J. pr.* [2] **28**, 438). Aus 2.6-Dijod-1.4-diamino-benzol durch Oxydation mit Chromsäure in der Kälte (WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3351). — Goldgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 177—179° (S.), 178° (W., A.), 179° bis 180° (K.). Schwer flüchtig (K.). In kochendem Wasser sehr wenig löslich (K.). — Gibt mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 2.6-Dijod-hydrochinon (S.).

2.6-Dijod-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), 2.6-Dijod-chinon-chlorimid-(4) $C_6H_2ONClI_2 = O:C_6H_2I_2:NCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine verd., schwach saure Lösung von salzsaurem 2.6-Dijod-4-amino-phenol (SEIFERT, *J. pr.* [2] **28**, 438). — Gelbrote Flocken. F: 123°. Verpufft beim Erhitzen.

x.x-Dijod-benzochinon-(1.4), x.x-Dijod-chinon $C_6H_2O_2I_2 = O:C_6H_2I_2:O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Hydrochinondiacetat mit 4 Tln. KIO_3 und etwas verd. Schwefelsäure (METZELER, *B.* **21**, 2555). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—159°. — Liefert, in wäßr. Suspension mit SO_2 behandelt, x.x-Dijod-hydrochinon.

x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4), x.x-Dibrom-x.x-dijod-chinon $C_6O_2Br_2I_2 = O:C_6Br_2I_2:O$. *B.* Aus Bromanil und KI in Aceton (TORREY, HUNTER, *B.* **38**, 555). — Rötlichbraune Prismen oder gelbbraune Platten (aus Essigester). Sublimiert bei ca. 240°. Schmilzt bei ca. 255°. Löslich in Benzol, viel schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht löslich in heißem Aceton. Löst sich in Natronlauge mit Purpurfarbe. — Leicht zu einer farblosen Verbindung reduzierbar. Gibt mit Diphenylamin und o-Toluidin in Ligroin Additionsprodukte.

„2.3-Dinitroso-benzochinon-(1.4)-dioxim", „2.3-Dinitroso-chinon-dioxim" $C_6H_4O_4N_4 = HO\cdot N:C_6H_2(N_2O_2):N\cdot OH$ s. bei Dichinoyltetroxim, Syst. No. 716.

3.5-Dichlor-2-nitro-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-2-nitro-chinon $C_6HO_4NCl_2 = O:C_6HCl_2(NO_2):O$. *B.* Beim Eintragen von 8 g [2.4.6-Trichlor-phenyl]-propionat in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (D: 1,48) und 100 g konz. Schwefelsäure; man gießt die Lösung in $1^1/_2$ Liter Wasser und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Äther (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1171). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 219—220°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und CS_2, ziemlich leicht in Chloroform. — Gibt an kalte Natronlauge Chlor ab. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Anilin blutrot und scheidet allmählich 6-Chlor-3 oder 5-nitro-2-anilino-chinon (Syst. No. 1874) ab.

5-Chlor-3-brom-2-nitro-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-3-brom-2-nitro-chinon oder 3-Chlor-5-brom-2-nitro-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-5-brom-2-nitro-chinon $C_6HO_4NClBr = O:C_6HClBr(NO_2):O$. *B.* Beim Behandeln von [6-Chlor-2.4-dibrom-phenyl]-propionat mit Salpeterschwefelsäure (GARZINO, *B.* **25** Ref., 121). — Gelbes Krystallpulver (aus Chloroform). F: 227—228°.

3.5-Dibrom-2-nitro-benzochinon-(1.4), 3.5-Dibrom-2-nitro-chinon $C_6HO_4NBr_2 = O:C_6HBr_2(NO_2):O$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g [2.4.6-Tribrom-phenyl]-propionat in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (D: 1,48) und 100 g konz. Schwefelsäure (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1174). — Gelbe rechtwinklige Plättchen (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 244—246°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in kochendem. Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung eine blutrote Färbung.

3.5-Dibrom-2-nitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_6HO_3N_3Br_2 = O:C_6HBr_2(NO_2)(N_2)$ s. 3.5-Dibrom-2-nitro-4-diazo-phenol, Syst. No. 2199.

3. *Chinonderivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o- oder p-Chinon abzuleiten sind.*

[aci-2.4-Dinitro-phenol]-äthyläther $C_8H_8O_5N_2 = O:C_6H_3(NO_2):NO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.4-Dinitro-phenols und Äthylbromid in geringer Ausbeute (HANTZSCH, GORKE, *B.* **39**, 1082). — Rote Masse. Nicht in reinem Zustande erhalten.

[aci-2.4.6-Trinitro-phenol]-äthyläther $C_8H_7O_7N_3 = O:C_6H_2(NO_2)_2:NO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Äthylbromid auf Silberpikrat (H., G., *B.* **39**, 1077). — Ein etwa 10% an isomerem Trinitrophenetol $(O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_2H_5$ enthaltendes Präparat zeigt folgende Eigenschaften: Rote, undeutlich krystallinische Masse. F: 50—52°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. — Verwandelt sich beim Aufbewahren binnen zwei Monaten in Trinitrophenetol; in Äther oder Chloroformlösung erfolgt diese Umwandlung in einigen Wochen. Durch Zinkstaub wird die Umwandlung beschleunigt, beim Einleiten von HCl in die Lösung erfolgt sie fast momentan. Durch Wasser und wäßr. Alkohol wird der aci-Trinitro-phenoläther fast momentan verseift.

„Dinitro-dialkyloxy-chinolnitrosaure Salze" $(Alk.O)_2C_6H_2(NO_2)_2:NO_2Me$ s. bei Pikrinsäurealkyläthern, Bd. VI, S. 289—291.

2. Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 3-Methyl-benzochinon-(1.2), Tolu-o-chinon*** $C_7H_6O_2 = CH_3 \cdot C \lessdot \begin{matrix} CO \cdot CO \\ CH \cdot CH \end{matrix} \gtrdot CH$.

3-Methyl-benzochinon-(1.2)-dioxim, Tolu-o-chinon-dioxim $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(:N \cdot OH)_2$. *B.* Aus „2.3-Dinitroso-toluol" (s. u.) durch Reduktion mit Hydroxylamin (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 46). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol und Wasser.

„2.3-Dinitroso-toluol" $C_7H_6O_2N_2 = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \cdot C:N \cdot O \\ HC:CH \cdot C:N \cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* 6-Nitro-2-methyl-diazobenzolimid (Bd. V, S. 350) wird 3—4 Stdn. im Vakuum auf 120—130° erhitzt (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 45). — Blätter (aus Benzin). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, löslich in Benzin.

4.5.6-Trichlor-3-methyl-benzochinon-(1.2), 4.5.6-Trichlor-tolu-o-chinon $C_7H_3O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6Cl_3O_2$. *B.* Aus 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-1-methyl-benzol in Eisessig durch ein Gemisch gleicher Teile Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig (PRENNTZELL, *A.* **296**, 185). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzin). F: 98°. Sehr leicht löslich in allen organischen Mitteln.

„5.6-Dinitroso-3-nitro-toluol" $C_7H_5O_4N_3 = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \cdot C:N \cdot O \\ O_2N \cdot C —— CH \cdot C:N \cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Erhitzen des 4.6-Dinitro-2-methyl-diazobenzolimids (Bd. V, S. 350) auf 100° (DROST, *A.* **313**, 309). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

„2.3-Dinitroso-4 (?)-nitro-toluol" $C_7H_5O_4N_3 = \begin{matrix} HC:C(CH_3) \cdot C:N \cdot O \\ HC:C(NO_2) \cdot C:N \cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Nitrieren von „2.3-Dinitroso-toluol" (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,51) (DROST, *A.* **313**, 310). — Braune Krystalle (aus Benzol). F: 162°.

„5.6-Dinitroso-2.4(?)-dinitro-toluol" $C_7H_4O_6N_4 = \begin{matrix} O_2N \cdot C:C(CH_3) \cdot C:N \cdot O \\ HC:C(NO_2) \cdot C:N \cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Aus „2.3-Dinitroso-4(?)-nitro-toluol" mit Salpeterschwefelsäure (DROST, *A.* **313**, 311). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 122—123° (Zers.).

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-benzochinon-(1.4), Tolu-p-chinon,*** gewöhnlich ***Toluchinon*** schlechthin genannt $C_7H_6O_2 = O:C_6H_3(CH_3):O$. Stellungsbezeichnung in den von „Toluchinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Durch Einw. von H_2SO_4 und Natriumdichromat unter starker Kühlung auf die konz. wäßr. Lösung des Homohydrochinons (KUMAGAI, WOLFFENSTEIN, *B.* **41**, 299). Beim Kochen von rohem Kresol mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 423, 425). Durch Eintragen einer wäßr. Kaliumdichromatlösung in eine essigsaure Lösung von p-Amino-dimethylanilin und o-Kresol oder m-Kresol entsteht Toluchinon-mono-[4-dimethylamino-phenyl-imid] (Syst. No. 1769), aus dem man mit verd. Schwefelsäure das Toluchinon abspaltet (BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1130, 1133; *A. ch.* [7] **10**, 55, 56, 68). Beim Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-1-methyl-benzol mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* **10**, 1128 Anm.). Aus 3-Amino-1-methyl-benzol mit Chromsäure und Schwefelsäure (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1151 Anm.). Bei der Oxydation von 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung in sehr geringer Menge (NOE., BAU., *B.* **18**, 1151). Beim Kochen von 2.5-Diamino-1-methyl-benzol mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* **10**, 833). — *Darst.* Man leitet Wasserdampf durch ein frisch bereitetes Gemenge aus 40 g o-Toluidin, 140 g gepulvertem Braunstein, 160 g konz. Schwefelsäure und 480 g Wasser (CLARK, *Am.* **14**, 565; vgl. NIETZKI, *A.* **215**, 158; SCHNITER, *B.* **20**, 2283).

(Formel: Ring mit O oben und unten, CH_3 an Position 2 (Seitenkettenposition 21); Ringpositionen 1, 2, 3, 4, 5, 6)

Goldgelbe Blättchen, auch Nadeln. Riecht ähnlich wie Benzochinon (NIE., *B.* **10**, 384). F: 67° (NIE., *B.* **10**, 833), 67—68° (NOE., BAU.), 68—69° (CLARK), 69° (CAR.). Ist leicht flüchtig und sublimiert in Blättchen (NIE., *A.* **215**, 159). Wenig löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther (NIE., *B.* **10**, 834). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 698. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

Vol.: 805,0 Cal., bei konstantem Druck: 805,3 Cal. (VALEUR, *C. r.* **125**, 872; *A. ch.* [7] **21**, 478). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 508, 620. — Wird durch ein Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Wasser in polymeres Toluchinon (s. u.) umgewandelt (SPICA, *G.* **12**, 225). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure auf Toluchinon entsteht 2.4.5-Triacetoxy-toluol (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 349; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899 I**, 1094). Toluchinon wird durch Reduktionsmittel wie z. B. schweflige Säure zu Hydrotoluchinon reduziert (NIETZKI, *B.* **10**, 834; *A.* **215**, 159). Auch durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° läßt sich Toluchinon glatt in Toluhydrochinon überführen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**, 88). Toluchinon addiert in Chloroformlösung 2 At.-Gew. Chlor unter Bildung von 4.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.6); analog verhält es sich Brom gegenüber (CLARK, *Am.* **14**, 554, 566, 567). Aus Toluchinon und Brom bei Gegenwart von etwas Wasser entstehen 3.5.6-Tribrom-toluchinon und etwas Dibromtoluchinon vom Schmelzpunkt 85° (CANZONERI, SPICA, *G.* **12**, 470). Toluchinon liefert beim Stehen mit konz. Salzsäure sowie beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung 3-Chlor- und 4-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 875) (SCHNITER, *B.* **20**, 2285; CLARK, *Am.* **14**, 573). Mit wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (SCHN., *B.* **20**, 2286; CL., *Am.* **14**, 569 Anm. 3). Bei der Oximierung des Toluchinons entsteht ausschließlich das Toluchinon-oxim-(4) (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 764). Die wäßr. Lösung wird durch Alkalien braunrot gefärbt (NIETZKI, *B.* **10**, 834). Beim Erhitzen von Toluchinon mit Acetessigsäureester und $ZnCl_2$ in Aceton auf dem Wasserbade entstehen Oxydimethylcumaroncarbonsäureester $(HO)(CH_3)C_6H_2{<}\overset{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{\underset{O}{\rule{1em}{0pt}}}{>}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 2614) und Trimethylbenzodifuran-dicarbonsäurediäthylester $CH_3\cdot C_6H[{<}\overset{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{\underset{O}{\rule{1em}{0pt}}}{>}C\cdot CH_3]_2$ (Syst. No. 2874) (GRAEBE, LEVY, *A.* **283**, 252). Bei der Einw. von Anilin auf Toluchinon in alkoh.-essigsaurer Lösung erhält man 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) neben 3.6-Dianilino-toluchinon und etwas Anilinotoluchinon (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **16**, 1559). Toluchinon gibt mit salzsaurem o-Nitro-phenyl-hydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung 2'-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol (BORSCHE, *A.* **357**, 177). Toluchinon liefert mit Methylmagnesiumjodid das 3.4-Dimethyl-chinol nebenstehender Formel (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1627).

$$O{:}C_6H_3(CH_3){<}^{CH_3}_{OH}$$

Verbindung von Toluchinon mit Phenol, Phenotoluchinon $C_{19}H_{18}O_4 = C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O$. *B.* Man vermischt die äther. Lösungen von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Toluchinon; beim Verdunsten des Äthers verbleibt ein roter Sirup, welcher in einer Kältemischung erstarrt (BILTRIS, *C.* **1898 I**, 887). — Rote Krystalle. F: 18°.

Verbindung von Toluchinon mit Thiophenol, Thiophenotoluchinon $C_{19}H_{18}O_2S_2 = C_7H_6O_2 + 2C_6H_6S$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, PICCARD, *B.* **41**, 1463 Anm. 4. — *B.* Aus Toluchinon und Thiophenol in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (POSNER, LIPSKY, *A.* **336**, 159). — Dunkelstahlblaue Nadeln. F: 95—97°; unlöslich in Ligroin (Po., L.). — Wird durch kalten Alkohol nicht zersetzt; zerfällt beim Stehen in Ligroin in Hydrotoluchinon und Diphenyldisulfid (Po., L.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3.6-Bis-phenylthio-toluchinon (Syst. No. 798) (Po., L.).

Verbindung von Toluchinon mit Benzylmercaptan $C_{14}H_{14}O_2S$ (?) $= C_7H_6O_2 + C_7H_8S$ (?). *B.* Aus Toluchinon und Benzylmercaptan in Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur (POSNER, LIPSKY, *A.* **336**, 162). — Dunkle Nadeln. F: 101—103,5°. Unlöslich in Ligroin. — Wird von kaltem Alkohol sofort unter Abscheidung von Benzylthio-toluchinon (Syst. No. 774) zersetzt.

Verbindung von Toluchinon mit Toluhydrochinon, Toluchinhydron $C_{14}H_{14}O_4 = C_7H_6O_2 + C_7H_8O_2$. Stahlblaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 52° (NIETZKI, *B.* **10**, 835; *A.* **215**, 160).

Polymeres Toluchinon $(C_7H_6O_2)_x$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 20 g Toluchinon mit einem Gemisch aus 50 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser; das ausgeschiedene Pulver wird mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, mit Wasser gefällt und mit kochendem Chloroform gewaschen (SPICA, *G.* **12**, 225). — Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, leicht in Essigsäure. — Wird von SO_2 langsam in die Verbindung $(C_7H_8O_2)_x$ (s. u.) übergeführt.

Verbindung $(C_7H_8O_2)_x$. *B.* Bei tagelangem Einleiten von SO_2 in eine wäßr. Suspension des polymeren Toluchinons; man zieht die gebildete Verbindung durch Äther aus (S., *G.* **12**, 226). — Perlmutterglänzende Nadeln. F: 204°. Löslich in Benzol; sehr leicht in Alkohol und Äther. — Geht an feuchter Luft allmählich wieder in polymeres Toluchinon über.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-monoimid, Toluchinon-monoimid $C_7H_7ON = O:C_6H_3(CH_3):NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen einer wäßr. Lösung des salzsauren 2.5-Diamino-1-methyl-benzols mit $FeCl_3$-Lösung (J. SCHMIDT, SAAGER, *B.* **37**, 1680; vgl. indessen WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **37**, 4608 Anm.). — $C_7H_7ON + HCl$. Schwarzviolette Nädelchen (aus heißer verd. Salzsäure); leicht löslich in Alkohol und Wasser (SCH., SA.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4), Toluchinon-chlorimid-(4) $C_7H_6ONCl = O:C_6H_3(CH_3):NCl$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem 5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* **18**, 1514). — Gelbe Nadeln. F: 87—88°. Verpufft bei höherer Temperatur. Verflüchtigt sich (nicht ganz unzersetzt) mit Wasserdämpfen.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), Toluchinon-chlorimid-(1) $C_7H_6ONCl = O:C_6H_3(CH_3):NCl$. *B.* Man läßt eine $2^0/_0$ige wäßr. Lösung von salzsaurem 6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol rasch in konz. Chlorkalklösung fließen (STAEDEL, KOLB, *A.* **259**, 218). — Goldgelbe Säulchen (aus Alkohol). F: 75°. Verpufft in höherer Temperatur. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Toluchinon-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-o-kresol** $C_7H_7O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Toluchinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2063). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. o-Kresol in 30—40 Tln. Wasser mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 370). Aus o-Kresol, alkoholischer Natriumäthylatlösung und Isoamylnitrit (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 95). Aus Toluchinon-methylimid-(1)-oxim-(4) beim Kochen mit verdünnter Natronlauge (KOCK, *A.* **243**, 308). — *Darst.* Man trägt allmählich bei 5—10° in eine Lösung von 10 g o-Kresol und 8 g KNO_2 in 900 ccm Wasser eine Lösung von 6 g konz. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser ein; das Produkt wird durch Lösen in gesättigter Sodalösung und Filtrieren in eiskalte verd. Schwefelsäure gereinigt (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766). — Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (Zers.) (N., KOHN). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwieriger in Benzol (N., KOHN). — Wird von Ferricyankalium in alkal. Lösung zu 4-Nitro-o-kresol (OH = 1) oxydiert (N., KOHN; BOR., BE.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,33) erhält man 4.6-Dinitro-o-kresol (N., KOHN). Auch mit Stickstofftetroxyd in äther. Lösung wird 4.6-Dinitro-o-kresol gebildet (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 307). Geht durch Reduktion in 4-Amino-o-kresol über (N., KOHN). Addiert 2 At.-Gew. Chlor in Chloroformlösung (O.-T., *G.* **27** II, 575). Liefert mit salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid Toluchinon-oxim-(4)-phenylsemicarbazon-(1) (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 178. 196). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und NH_4Cl entsteht Toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) (MEHNE, *B.* **21**, 731). Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) (Syst. No. 1874) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 678). Überführung in einen schwarzen Schwefelfarbstoff: JUNIUS, D. R. P. 197165, 205882; *C.* **1908** I, 1593; **1909** I, 1059. — $NaC_7H_6O_2N$ (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Purpurrote Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol; zersetzt sich an der Luft (MORGAN, *Am.* **22**, 405). — $NaC_7H_6O_2N + 3H_2O$. Braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., KOHN). — $KC_7H_6O_2N$. Braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., KOHN). — $AgC_7H_6O_2N$ (über H_2SO_4 getrocknet). Flockiger gelatinöser Niederschlag; bei 50° körnig werdend. Zersetzt sich bei 100°; entzündet sich trocken bei ca. 60° (BRI., Mo.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-methyläther, Toluchinon-oxim-(4)-methyläther $C_8H_9O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Toluchinon-oxims-(4) und Methyljodid in Ligroin (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 768). Aus Toluchinon und salzsaurem Methoxylamin (B., M.). — Das Reaktionsprodukt schmilzt in beiden Fällen von 55—70°. Analysiert wurde Krystallfraktion vom Schmelzp. 73—74°. — Lichtgelbe Prismen (aus Ligroin). Leicht löslich.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-[2.4-dinitro-phenyl]-äther, Toluchinon-oxim-(4)-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{13}H_9O_6N_3 = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(4) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148280; *C.* **1904** I, 415). — F: 154°. — Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-acetat, Toluchinon-oxim-(4)-acetat $C_9H_9O_3N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Toluchinon-oxims-(4) und Acetylchlorid in Ligroin oder Äther (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 769). Aus Toluchinon-oxim-(4) und Essigsäureanhydrid (B., M.). — Das Rohprodukt ist zerlegbar in zwei Fraktionen (Stereoisomere) vom Schmelzpunkt 112—113° (dicke Prismen) bezw. vom Schmelzpunkt

85—87° (sphärisch angeordnete Krystalle). Leicht löslich in Alkohol und Äther, viel weniger in Ligroin, sehr wenig in Wasser.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), Toluchinon-oxim-(1) bezw. 6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-m-kresol $C_7H_7O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO$. *B.* Man versetzt ein Gemenge von 1 Tl. m-Kresol und 30 Tln. Wasser bei 0° allmählich mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Nitrosylsulfat (BERTONI, *G.* **12**, 303). Aus 6-Nitroso-3-dimethylamino-1-methyl-benzol (Syst. No. 1682) beim Kochen mit Natronlauge (D: 1,25) (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1799). — *Darst.* analog derjenigen des Toluchinon-oxims-(4) bezw. 4-Nitroso-o-kresols (S. 647) (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 766). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol), Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 155—156° (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3108). F: 155° (BR., MO.), 165° (KLAGES, *B.* **32**, 2568). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Äther (W., R.). Die wäßr. Lösung ist grüngelb und deutlich sauer (F., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,5\times 10^{-7}$ (F., H.). Die Salze sind zuerst grün und werden dann rot; ihre konz. Lösung ist rot, die verd. gelbgrün; sie reagieren neutral (F., H.). — Liefert beim Kochen mit $K_3Fe(CN)_6$ und Alkali 4-Nitro-m-kresol (OH = 1) (W., R.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (W., R.). Beim Behandeln der eisessigsauren Lösung mit Salpetersäure entsteht 2.4.6-Trinitro-m-kresol (W., R.). Addiert in Chloroformlösung 2 At.-Gew. Chlor (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 578). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat Toluchinon-imid-(4)-oxim-(1) (MEHNE, *B.* **21**, 731). Gibt mit salzsaurem o-Nitro-phenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung das Toluchinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4) (Syst. No. 2188) (BORSCHE, *A.* **357**, 186). Liefert mit salzsaurem 4-Phenyl-semicarbazid Toluchinon-oxim-(1)-phenylsemicarbazon-(4); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylhydrazin, N-Benzoyl-N-phenylhydrazin und Hippursäurehydrazid (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 180, 189, 192, 197). — $AgC_7H_6O_2N$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rotbraune Krystalle (BR., MO.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-methyläther, Toluchinon-oxim-(1)-methyläther $C_8H_9O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Toluchinon-oxims-(1) und Methyljodid in Ligroin (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 774). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 69°.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-acetat, Toluchinon-oxim-(1)-acetat $C_9H_9O_3N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1) und Essigsäureanhydrid (WURSTER, RIEDEL, *B.* **12**, 1799). Aus dem Silbersalz des Toluchinon-oxims-(1) und Acetylchlorid (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **20**, 775). — Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 92° (W., R.; B., M.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) bezw. 5-Nitroso-2-amino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-o-toluidin $C_7H_8ON_2 = HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):NH$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Toluchinon-oxim-(4) mit 5 Tln. NH_4Cl und 15 Tln. trocknem Ammoniumacetat auf dem Wasserbade (MEHNE, *B.* **21**, 731). — Grüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 115—116° unter schwacher Verpuffung. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge, in NH_3 und Toluchinon-oxim-(4). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Toluchinondioxim.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-methylimid-(1)-oxim-(4) bezw. 5-Nitroso-2-methylamino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-N-methyl-o-toluidin $C_8H_{10}ON_2 = HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Methyl-o-tolyl-nitrosamin (Syst. No. 1680) mit alkoh. Salzsäure (KOCK, *A.* **243**, 308). — *Darst.* Man schüttelt Methyl-o-tolyl-nitrosamin unterhalb 30° mit 2 Mol.-Gew. konz. Salzsäure, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser und fällt mit NH_3 (GNEHM, SCHRÖTER, *J. pr.* [2] **73**, 2). — Moosgrüne Blättchen (aus Benzol). F: 151° (K.). — Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge in Methylamin und Toluchinon-oxim-(4) zerlegt (K.). Verwendung für Azinfarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 80758; *Frdl.* **4**, 376; für Safraninfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 90256; *Frdl.* **4**, 406. — $C_8H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Gelbe Würfel. F: 110° (K.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-äthylimid-(1)-oxim-(4) bezw. 5-Nitroso-2-äthylamino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-N-äthyl-o-toluidin $C_9H_{12}ON_2 = HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_2H_5$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-nitrosamin durch Einw. alkoh. (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2994) oder wäßr. (WEINBERG, *B.* **25**, 1611) Salzsäure. — *Darst.* Man gibt die konz. wäßr. Lösung von 5 g $NaNO_2$ in ein abgekühltes Gemisch aus 10 g N-Äthyl-o-toluidin und 40 g konz. Salzsäure, setzt nach einiger Zeit noch 20 g Salzsäure zu, verdünnt, wenn alles gelöst ist, mit Wasser und neutralisiert mit Ammoniak (O. FISCHER, DIEPOLDER, *A.* **286**, 163). — Grüne Blättchen mit blauem Schimmer (aus Benzol). F: 140° (F., H.). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin

Toluchinondioxim (F., D.). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 684.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-oxim-(4), Toluchinon-acetimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-acetamino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-N-acetyl-o-toluidin** $C_9H_{10}O_2N_2$ = HO·N:$C_6H_3(CH_3)$:N·CO·CH_3 bezw. ON·$C_6H_3(CH_3)$·NH·CO·CH_3. *B.* Aus 5-Amino-2-acetamino-1-methyl-benzol und CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **95**, 715). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Schwer löslich in Äther.

Äthylen-bis-[toluchinon-imid-(1)-oxim-(4)] bezw. **N.N'-Bis-[4-nitroso-2-methyl-phenyl]-äthylendiamin** $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = [HO·N:$C_6H_3(CH_3)$:N·CH_2—]$_2$ bezw. [ON·$C_6H_3(CH_3)$·NH·CH_2—]$_2$. *B.* In Form des salzsauren Salzes bei mehrstündigem Stehen von 5 g des Dinitrosamins des N.N'-Bis-[2-methyl-phenyl]-äthylendiamins mit 25 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure in der Wärme (FRANCIS, *Soc.* **71**, 425). — $C_{16}H_{18}O_2N_4$+2HCl. Grünlich-gelb, krystallinisch. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-oxim-(1), Toluchinon-imid-(4)-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-amino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-m-toluidin** $C_7H_8ON_2$=HO·N:$C_6H_3(CH_3)$:NH bezw. ON·$C_6H_3(CH_3)$·NH_2. *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Toluchinon-oxim-(1) mit 15 Tln. trocknem Ammoniumacetat und 5 Tln. NH_4Cl auf dem Wasserbade (MEHNE, *B.* **21**, 730). — Stahlblau schillernde Nadeln (aus Benzol). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Toluchinondioxim.

6-Nitroso-3-dimethylamino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-N.N-dimethyl-m-toluidin $C_9H_{12}ON_2$ = ON·$C_6H_3(CH_3)$·$N(CH_3)_2$ s. Syst. No. 1682.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-acetimid-(4)-oxim-(1), Toluchinon-acetimid-(4)-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-acetamino-1-methyl-benzol, 4-Nitroso-N-acetyl-m-toluidin** $C_9H_{10}O_2N_2$ = HO·N:$C_6H_3(CH_3)$:N·CO·CH_3 bezw. ON·$C_6H_3(CH_3)$·NH·CO·CH_3. *B.* Aus 2-Amino-5-acetamino-1-methyl-benzol und CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **95**, 715). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. Schwer löslich in Äther, leicht in Eisessig.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-dioxim, Toluchinondioxim $C_7H_8O_2N_2$ = HO·N:$C_6H_3(CH_3)$:N·OH. *B.* Bei 10-stdg. Erwärmen von Toluchinon-oxim-(4) oder Toluchinon-oxim-(1) mit 50—60 Tln. Wasser und der berechneten Menge Hydroxylamin auf 60—70° (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 431). Beim Kochen von „2.5-Dinitroso-toluol" (s. u.) mit salzsaurem Hydroxylamin (MEHNE, *B.* **21**, 733). Aus Toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) oder Toluchinon-imid-(4)-oxim-(1) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (M.). Aus Toluchinon-äthylimid-(1)-oxim-(4) in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin (O. FISCHER, DIEPOLDER, *A.* **286**, 163). — Gelbe Nadeln, die beim Trocknen farblos werden. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 220° (N., G.), 234° (M.). Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther (M.). — Wird von Ferricyankalium in alkal. Lösung zu „2.5-Dinitroso-toluol" oxydiert (N., G.; M.). Bei der Einw. rauchender Salpetersäure auf Toluchinondioxim erhält man 2.5-Dinitro-1-methyl-benzol (N., G.). Auch mit N_2O_4 in äther. Lösung liefert Toluchinondioxim neben harzigen Produkten 2.5-Dinitro-1-methyl-benzol (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 533). Geht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in 2.5-Diamino-1-methyl-benzol über (N., G.).

„2.5-Dinitroso-toluol" $C_7H_6O_2N_2$ = O·N:$C_6H_3(CH_3)$:N·O (?). *B.* Beim Oxydieren von Toluchinondioxim mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 432; MEHNE, *B.* **21**, 734). — Hellgelb. Schmilzt bei 133° (N., G.), gegen 144° (unter schwacher Verpuffung) (M.). Riecht chinonartig; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; unlöslich in Lösungsmitteln, außer in Eisessig (N., G.). — Wird von rauchender Salpetersäure zu 2.5-Dinitro-1-methyl-benzol oxydiert (N., G.). Geht durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Toluchinondioxim über (M.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-bis-oximacetat, Toluchinon-bis-oximacetat $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_3(CH_3)$(:N·O·CO·CH_3)$_2$. *B.* Aus Toluchinondioxim und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 431). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-formylhydrazon-(4), Toluchinon-formylhydrazon-(4) bezw. **4-Oxy-3-methyl-benzolazoformaldehyd** $C_8H_8O_2N_2$ = O:$C_6H_3(CH_3)$:N·NH·CHO bezw. HO·$C_6H_3(CH_3)$·N:N·CHO. *B.* Aus Toluchinon und salzsaurem Formhydrazid in Wasser (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 94). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 168—169° (Zers.).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-semicarbazon-(4), Toluchinon-imid-(1)-semicarbazon-(4) bezw. **4-Amino-3-methyl-benzolazoformamid** $C_8H_{10}ON_4$ = HN:$C_6H_3(CH_3)$:N·NH·CO·NH_2 bezw. H_2N·$C_6H_3(CH_3)$·N:N·CO·NH_2. — Hydrat $C_8H_{10}ON_4$+H_2O. *B.* Durch Reduzieren von Toluchinon-oxim-(1)-semicarbazon-(4) mit Zinn und Salzsäure und

Durchsaugen von Luft durch die ammoniakalisch gemachte Lösung (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3810). — Rotbraune Nädelchen (aus Aceton + Benzol). F: 85—86° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-semicarbazon-(4), Toluchinon-oxim-(1)-semicarbazon-(4) $C_8H_{10}O_2N_4$ = $HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1) und salzsaurem Semicarbazid (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3810). — Bräunliches Krystallpulver. Verpufft bei 220°. Fast unlöslich.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-semicarbazon-(1), Toluchinon-oxim-(4)-semicarbazon-(1) $C_8H_{10}O_2N_4$ = $HO\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(4) und salzsaurem Semicarbazid (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3811). — Bräunliche Nädelchen (aus viel siedendem Alkohol). Verpufft bei 243°.

Toluchinon-[p-tolylsulfonimid]-(1)-diazid-(4) $C_{14}H_{13}O_2N_3S$ = $CH_3\cdot C_6H_3(N_2):N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. 2-[p-Tolylsulfonamino]-5-diazo-1-methyl-benzol, Syst. No. 2203.

5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-toluchinon $C_7H_5O_2Cl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):O$. Zur Konstitution vgl. CLARK, *Am.* **14**, 570. — *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (SCHNITER, *B.* **20**, 2286). Durch Erwärmen von Toluchinon-dichlorid-(5.6) (S. 576) mit wäßr. Alkohol (CL.). Bei der Destillation von 10 g rohem Chlor-2.5-diamino-1-methyl-benzol (erhalten aus N-Nitroso-N-o-tolyl-glycin und alkoh. Salzsäure) (Syst. No. 1778) mit 200 ccm Schwefelsäure (D: 1,15), 55 g $K_2Cr_2O_7$ und 400 ccm Wasser (VORLÄNDER, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1653). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 102° (V., SCHR.), 105° (SCHN.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ (SCHN.; V., SCHR.).

5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), 5-Chlor-toluchinon-oxim-(1) $C_7H_6O_2NCl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot OH$. Tritt in zwei stereoisomeren Formen auf.

a) ***Schwerer lösliches 5-Chlor-toluchinon-oxim-(1)*** $C_7H_6O_2NCl$. *B.* Entsteht neben dem leichter löslichen Stereoisomeren beim Erwärmen von 5-Chlor-toluchinon in Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* **303**, 15), sowie beim Kochen von Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(1) (S. 576) mit verd. Alkohol (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 579)[1]. — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Stellt die stabile Form dar; zersetzt sich bei 170°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Toluol (K., TI.). — Wird von warmer, mäßig verd. Salpetersäure zu 6-Chlor-2.4-dinitro-m-kresol[2]) oxydiert (K., TI.). Zinnchlorür in Salzsäure reduziert zu 6-Chlor-4-amino-m-kresol[2]) (K., TI.). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen die beiden stereoisomeren Acetate (K., TI.).

Acetat $C_9H_8O_3NCl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Dicke bernsteingelbe Krystalle (aus Benzol). F: 158—159°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* **303**, 17). — Mit kalter verd. Natronlauge entsteht nur das schwerer lösliche Oxim.

b) ***Leichter lösliches 5-Chlor-toluchinon-oxim-(1)*** $C_7H_6O_2NCl$. *B.* s. unter a). — Feine hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Toluol). Zersetzt sich bei 165°; fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol und Toluol; geht, in Alkohol oder Toluol gelöst, langsam in das schwerer lösliche Oxim über (KEHRMANN, TICHVINSKY, *A.* **303**, 16). — Verhält sich bei der Oxydation und Reduktion wie das Stereoisomere. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das bei 141—142° schmelzende Acetat (s. u.).

Acetat $C_9H_8O_3NCl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorigen Artikel. — Hellgelbe, lange Nadeln. F: 141—142°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser (K., TI., *A.* **303**, 18). — Mit kalter verd. Natronlauge entsteht nur das leichter lösliche Oxim.

6-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-toluchinon $C_7H_5O_2Cl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):O$. *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dichlor-o-kresol[2]) mit $K_2Cr_2O_7$ und verd.

---

[1]) Daß nach diesen beiden Methoden strukturell identische Produkte entstehen, ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KEHRMANN (*B.* **49**, 1212) gezeigt worden. Nach einer Privatmitteilung KEHRMANNs ist das von OL.-TO. beschriebene Präparat vom Schmelzpunkt 147—148° ein Gemenge der beiden stereoisomeren Formen gewesen.

[2]) OH = 1 (vgl. Bd. VI, S. 349, 373).

Schwefelsäure (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 928). Durch Oxydation von 6-Chlor-4-brom-o-kresol[1]) mit Chromsäure und Eisessig (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 328). Durch Erwärmen von Toluchinon-dichlorid-(5.6) mit wäßr. Alkohol (CLARK, *Am.* **14**, 570). — Gelbe Nadeln. F: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

6-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) bezw. **3-Chlor-5-nitroso-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Chlor-4-nitroso-o-kresol** $C_7H_6O_2NCl$ = $O:C_6H_2Cl(CH_3):N\cdot OH$[2]) bezw. $HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus Toluchinon-dichlorid-(5.6)-oxim-(4) (S. 576) durch siedenden 50%igen Alkohol (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27 II**, 577). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 158—159° (unter plötzlicher Zersetzung). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

x.x-Dichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), x.x-Dichlor-toluchinon, eso-Dichlor-toluchinon $C_7H_4O_2Cl_2 = O:C_6HCl_2(CH_3):O$. *B.* Durch Oxydation von eso-Dichlor-m-kresol (Bd. VI, S. 382) mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in wäßr. Lösung (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* **19**, 931). Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWORTH, *A.* **168**, 273). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 103° (C., SCH.). Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung; wenig löslich in Wasser, ziemlich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem und in Äther; löst sich in Natron unter Zersetzung (SOU.). — Wird von schwefliger Säure leicht in x.x-Dichlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 875) übergeführt (SOU.).

3.5.6-Trichlor-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6-Trichlor-toluchinon $C_7H_3O_2Cl_3$ $= O:C_6Cl_3(CH_3):O$. *B.* Aus rohem Kresol durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure (BORGMANN, *A.* **152**, 249) oder durch Einw. von konz. Schwefelsäure und Behandlung der entstandenen Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 176). Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (BORGMANN, *A.* **152**, 249; SOUTHWORTH, *A.* **168**, 273). Beim Chlorieren von o-Kresol in Chloroformlösung in Gegenwart von Eisen (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 59). Beim Chlorieren einer Lösung von m-Kresol in $CHCl_3$ in Gegenwart von Eisen (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 59). Bei der Oxydation von 4.6-Dichlor-o-kresol[1]) mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, RIEMANN, *B.* **16**, 1602; CL., SCHWEITZER, *B.* **19**, 927). Beim Kochen von 3.4.6-Trichlor-2.5-diamino-1-methyl-benzol (Syst. No. 1778) mit verd. Chromsäuregemisch (SEELIG, *A.* **237**, 145). Beim Erwärmen von 2-Amino-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (HAYDUCK, *A.* **172**, 209). — *Darst.* Man trägt unter Umschütteln während einer Stunde bei 35° 190 g trocknes gepulvertes $Na_2Cr_2O_7$ in die mit 700 ccm roher konz. Salzsäure versetzte Lösung von 20 g o-Toluidin in verd. Salzsäure ein, erwärmt nach 2-stdg. Stehen $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbade, versetzt dann mit 1 Liter Wasser und filtriert. Den abgesaugten Niederschlag erwärmt man mit wenig konz. Salzsäure 1 Stde. lang auf dem Wasserbade, versetzt mit Wasser und erwärmt den abfiltrierten Niederschlag mit verd. Salzsäure und etwas $Na_2Cr_2O_7$ $^1/_4$ Stde. lang; schließlich wird das ausgeschiedene Trichlortoluchinon erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert (ELBS, BRUNNSCHWEILER, *J. pr.* [2] **52**, 559). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 232° (Bräunung) (HAY.), 233° (SEELIG). Mit Wasserdämpfen flüchtig (HAY.). Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform; kochendes Wasser löst nur spurenweise (Bo.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 625. — Liefert mit konz. Kalilauge und etwas Alkohol 5-Chlor-3.6-dioxy-toluchinon (Syst. No. 798) (KN., SCH.). Mit KNO_2 entsteht 5-Nitro-3.6-dioxy-toluchinon (Syst. No. 798) (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 378). 3.5.6-Trichlor-toluchinon löst sich in konz. Kaliumdisulfitlösung unter Bildung von chlortoluhydrochinondisulfonsaurem Salz $CH_3\cdot C_6Cl(OH)_2(SO_3K)_2$ (Syst. No. 1563) (Bo.).

3.5.6-Trichlor-2-chlormethyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6.2¹-Tetrachlor-toluchinon $C_7H_2O_2Cl_4 = O:C_6Cl_3(CH_2Cl):O$. *B.* Beim Erwärmen von Buchenholzkreosot (Kp: 199° bis 203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (v. GORUP-BESANEZ, *A.* **143**, 159; BRÄUNINGER, *A.* **185**, 352). — Goldglänzende Schuppen. F: 269—270° (RICHTER, *B.* **34**, 4296). Sublimierbar; unlöslich in Wasser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther (G.-B.). — Wird von schwefliger Säure zu 3.4.6.1¹-Tetrachlor-2.5-dioxy-1-methyl-benzol reduziert (BR.; R.). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge wird 5.2¹-Dichlor-3.6-dioxy-toluchinon (Syst. No. 798) gebildet (BR.).

5-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Brom-toluchinon $C_7H_5O_2Br = O:C_6H_2Br(CH_3):O$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (SCHNITER, *B.* **20**, 2286).

[1]) OH = 1 (vgl. Bd. VI, S. 349).

[2]) In einer Arbeit, welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, wird von KEHRMANN (*B.* **49**, 1211) die Konstitution bewiesen.

Aus Toluchinon-dibromid-(5.6) durch Erwärmen mit wäßr. Alkohol (CLARK, *Am.* 14, 568). Beim Destillieren von 4-Brom-3-oxy-6-amino-1-methyl-benzol oder von 4-Brom-2-oxy-5-amino-1-methyl-benzol mit Eisenchloridlösung (GATTERMANN, *B.* 27, 1931). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 105° (SCH.), 106° (G.), 105—106° (C.).

5-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), 5-Brom-toluchinon-oxim-(1) $C_7H_6O_2NBr$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen bei der Oximierung des 5-Brom-toluchinons (KEHRMANN, RÜST, *A.* **303**, 25).

a) Schwerer lösliche Form. Braungelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 186°. Ziemlich löslich in Alkohol.

b) Leichter lösliche Form. Hellgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 178—180°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Beide Formen geben durch Kochen mit HNO_3 2.4.6-Trinitro-m-kresol[1]) und bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 4-Brom-3-oxy-6-amino-1-methyl-benzol.

5-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-benzyläther, 5-Brom-toluchinon-oxim-(1)-benzyläther $C_{14}H_{12}O_2NBr$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzylhydroxylamin und 5-Brom-toluchinon in zwei stereoisomeren Formen (KEHRMANN, RÜST, *A.* **303**, 32).

a) Schwerer lösliche Form. Goldgelbe Nadeln. F: 95—96°.

b) Leichter lösliche Form. Orangegelbe Prismen. F: 80—81°. Triklin (DUPARC, PEARCE, *A.* **303**, 32; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 162).

Beide Formen geben bei der Reduktion dasselbe 4-Brom-3-oxy-6-amino-1-methyl-benzol.

5-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-acetat, 5-Brom-toluchinon-oxim-(1)-acetat $C_9H_8O_3NBr$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Schwerer lösliche Form. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Acetylierung des schwerer löslichen 5-Brom-toluchinon-oxims-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., R., *A.* **303**, 27). — Bernsteingelbe Prismen (aus Benzol). F: 166—167°.

b) Leichter lösliche Form. *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Acetylierung des leichter löslichen 5-Brom-toluchinon-oxims-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K., R.). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 131—132°.

6-Brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Brom-toluchinon $C_7H_5O_2Br$ = $O:C_6H_2Br(CH_3):O$. *B.* Bei der Oxydation von 4.6-Dibrom-o-kresol[1]) oder von 3-Brom-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1552) in eisessigsaurer Lösung durch Chromsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] **38**, 326). Aus Toluchinon-dibromid-(5.6) durch Erwärmen mit wäßr. Alkohol (CLARK, *Am.* **14**, 568). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 93° (CLAUS, J.), 94—95° (CLARK). Sublimiert in langen Nadeln; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (CLAUS, J.).

3 oder 6-Chlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3 oder 6-Chlor-5-brom-toluchinon $C_7H_4O_2ClBr$ = $O:C_6HClBr(CH_3):O$. *B.* Bei der Oxydation von 3 oder 6-Chlor-4-brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (F: 120—121°) (SCHNITER, *B.* **20**, 2287). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 150°.

5-Chlor-3 oder 6-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-3 oder 6-brom-toluchinon $C_7H_4O_2ClBr$ = $O:C_6HClBr(CH_3):O$. *B.* Beim Oxydieren von 4-Chlor-3 oder 6-brom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol (F: 123°) (SCHNITER, *B.* **20**, 2287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109—111°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$.

3.5-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dibrom-toluchinon $C_7H_4O_2Br_2$ = $O:C_6HBr_2(CH_3):O$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-m-kresol[1]) in 50%iger Essigsäure mit Chromsäure oder mit HNO_3 (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] **39**, 60). Bei der Oxydation der 2.4-Dibrom-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit Chromsäure und Schwefelsäure (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] **39**, 370). — Goldgelbe Krystalle. F: 115°. Sublimiert schon von 80° an. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

x.x-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), x.x-Dibrom-toluchinon, eso-Dibrom-toluchinon $C_7H_4O_2Br_2$ = $O:C_6HBr_2(CH_3):O$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Toluchinon mit Brom (CANZONERI, SPICA, *G.* **12**, 473). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Essigsäure). F: 85°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

3.5.6-Tribrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6-Tribrom-toluchinon $C_7H_3O_2Br_3$ = $O:C_6Br_3(CH_3):O$. *B.* Durch Reduktion des $3.5.6.2^1$-Tetrabrom-toluchinons mit Zinkstaub

[1]) OH = 1 (vgl. Bd. VI, S. 349, 373).

und Eisessig (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3015). Durch Versetzen von Toluchinon mit Bromwasser (CANZONERI, SPICA, *G.* **12**, 470). Beim Behandeln von käuflichem Kresol mit einem Gemenge aus MnO_2, H_2SO_4 und KBr (CA., SP.). Aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol durch Salpetersäure (D: 1,5) (ZINCKE, KLOSTERMANN, *B.* **40**, 679). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (AU., BURROWS, *B.* **32**, 3043). Aus 3.4.6-Tribrom-2.5-dioxy-1-methyl-benzol durch Oxydation mit Salpetersäure (CLARK, *Am.* **14**, 567). Beim Schmelzen von Tetrabrom-methylchinitrol (Bd. VI, S. 363) (ZINCKE, KLOSTERMANN, *B.* **40**, 680). Aus dem Salpetersäure-Tetrabrom-methylchinitrol (Bd. VI, S. 363) mit heißer Salpetersäure (Z., K.). Aus Tetrabrom-methylchinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{HO}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CBr}{CBr:CBr}\!>\!CBr$ (Syst. No. 741) beim Erwärmen mit Eisessig und H_2SO_4 (Z., K.). Aus 3.4.6-Tribrom-2-oxy-5-amino-1-methyl-benzol durch Oxydation mit $FeCl_3$ (Z., K.). Durch Oxydation des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzylalkohols (Bd. VI, S. 909) mit verd. Salpetersäure, oder durch Oxydation seiner Diacetylverbindung mit konz. Salpetersäure (AU., v. ERGGELET, *B.* **32**, 3033). Bei 1 stdg. Erwärmen von 1 Tl. 2.5.6-Tribrom-4-oxy-3-methyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 913) mit 10 Tln. verd. Salpetersäure (1 Tl. Säure + 3 Tle. Wasser) auf dem Wasserbade (AU., ZIEGLER, *B.* **29**, 2350). Durch Oxydation des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzaldehyds (Syst. No. 748) mit Salpetersäure (AU., BURROWS, *B.* **32**, 3040). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 234° (AU., B.), 235—236°; unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Äther und Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol (C., SP.). — Wird von SO_2 zu dem entsprechenden Tribromtoluhydrochinon reduziert (C., SP.). Liefert mit verd. Kalilauge ein bei 76—77° schmelzendes Dibrom-oxy-toluchinon (Syst. No. 774) (SP., MAGNANIMI, *G.* **13**, 312).

3.5.6-Tribrom-2-brommethyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6.2¹-Tetrabrom-toluchinon $C_7H_2O_2Br_4 = O:C_6Br_3(CH_2Br):O$. *B.* Durch Erwärmen des bei 172° schmelzenden Diacetats oder des bei 60° schmelzenden Monoacetats des 2.5.6-Tribrom-4.1¹.3¹-trioxy-1.3-dimethyl-benzols (Bd. VI, S. 1118) mit Salpetersäure (AUWERS, HAMPE, *B.* **32**, 3015). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 258—259°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zum 3.5.6-Tribrom-toluchinon reduziert. Beim Kochen mit HBr in Eisessig entsteht das entsprechende Tetrabromtoluhydrochinon.

3.5.6-Tribrom-2-dibrommethyl-benzochinon-(1.4), 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-toluchinon $C_7HO_2Br_5 = O:C_6Br_3(CHBr_2):O$. *B.* Durch Erwärmen des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyds mit Salpetersäure (D: 1,4) (AU., BURROWS, *B.* **32**, 3038). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin.

6-Jod-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Jod-toluchinon $C_7H_5O_2I = O:C_6H_2I(CH_3):O$. *B.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von 3-Jod-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **37**, 340; **39**, 398). — Goldrote Nadeln (durch Sublimation). F: 116—117°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; mit Wasserdämpfen unter teilweiser Zersetzung flüchtig.

6-Jod-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 6-Jod-toluchinon-oxim-(4) bezw. 3-Jod-5-nitroso-2-oxy-1-methyl-benzol, 6-Jod-4-nitroso-o-kresol $C_7H_6O_2NI = O:C_6H_2I(CH_3):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2I(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus 6-Jod-toluchinon und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 399). — Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von konz. Salpetersäure zu 4.6-Dinitro-o-kresol[1]) oxydiert.

3.5-Dijod-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dijod-toluchinon $C_7H_4O_2I_2 = O:C_6HI_2(CH_3):O$. *B.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von 2.4-Dijod-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) mit wenig überschüssiger Chromsäure (K., *J. pr.* [2] **39**, 401). — Granatrote Blätter (aus heißem Alkohol). F: 112—113°. Sublimiert unter partieller Zersetzung. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

3-Nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Nitro-toluchinon $C_7H_5O_4N = O:C_6H_2(NO_2)(CH_3):O$. *B.* Aus 2-Nitro-3-oxy-6-amino-1-methyl-benzol durch Oxydation mit PbO_2 und H_2SO_4 (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **85**, 527). — Rubinrote Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 64—65°.

5 oder 6-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5 oder 6-Chlor-3-nitro-toluchinon $C_7H_4O_4NCl = O:C_6HCl(NO_2)(CH_3):O$. *B.* Aus 2-Nitro-3-oxy-6-amino-1-methyl-

[1]) OH = 1 (vgl. Bd. VI, S. 349).

benzol mit Chlorkalk und Salzsäure (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **85**, 528). — Blaßgelbe lanzettförmige Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 70—71°.

5-Chlor-3-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Chlor-3-nitro-toluchinon oder 3-Chlor-5-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-5-nitro-toluchinon $C_7H_4O_4NCl$ $= O:C_6HCl(NO_2)(CH_3):O$. *B.* Man läßt 3 g 2-Chlor-p-kresol[1]) (Bd. VI, S. 402) unter Umschütteln tropfenweise in 15 g gekühlte konz. Salpetersäure (D: 1,5) einfließen und fällt nach 2—3-stdg. Stehen vorsichtig mit Wasser aus (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 186; Z., SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 314). Man erhitzt 6-Chlor-2-nitro-p-kresol[1]) (Bd. VI, S. 413) vorsichtig kurze Zeit mit etwa 5 Tln. konz. Salpetersäure (D: 1,5) und fällt nach dem Erkalten mit Wasser (Z.; Z., SCH., E.). — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 128°. Sublimierend bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, schwerer in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Benzin. — Methylalkohol und Äthylalkohol wirken beim Kochen zersetzend, ebenso Alkali beim Lösen. Bei vorsichtiger Reduktion mit HI entsteht das entsprechende Chlornitrotoluhydrochinon (Bd. VI, S. 877), mit Zinn und HCl das zugehörige Chlor-amino-toluhydrochinon. Gibt mit Anilin in Eisessig oder Benzol beim Erhitzen eine in braunroten, dichroitischen Blättchen vom Schmelzpunkt 260° krystallisierende Verbindung.

5-Brom-3-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Brom-3-nitro-toluchinon oder 3-Brom-5-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3-Brom-5-nitro-toluchinon $C_7H_4O_4NBr$ $= O:C_6HBr(NO_2)(CH_3):O$. *B.* Aus 2-Brom-p-kresol[1]) (Bd. VI, S. 405) oder 6-Brom-2-nitro-p-kresol[1]) (Bd. VI, S. 413) durch Oxydation mit konz. Salpetersäure (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 186; Z., EMMERICH, *A.* **341**, 313). — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin. — Mit Anilin in Eisessig entstehen braunrote Blättchen, die sich zwischen 220° und 230° zersetzen.

5.6-Dibrom-3-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5.6-Dibrom-3-nitro-toluchinon oder 3.6-Dibrom-5-nitro-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibrom-5-nitro-toluchinon $C_7H_3O_4NBr_2 = O:C_6Br_2(NO_2)(CH_3):O$. *B.* Aus 3.6- oder 5.6-Dibrom-2-nitro-p-kresol[1]) (Bd. VI, S. 414) durch Oxydation mit konz. Salpetersäure (ZINCKE, *J. pr.* [2] **63**, 187; Z., EMMERICH, *A.* **341**, 316). — Goldglänzende Blättchen. Beginnt bei 165° zu schmelzen. Zersetzt sich bei 175—180°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin. Löst sich in Alkali unter Zersetzung.

3. *1-Methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)* $C_7H_6O_2 = HC{<}{CO \cdot CH \atop CH \cdot CH_2}{>}C \cdot CHO$.

2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) $C_7HO_2Cl_5 = ClC{<}{CO - CCl \atop CCl - CCl_2}{>}C \cdot CHO$. *B.* Durch mehrfaches längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von 30 g m-Oxy-benzaldehyd in 100 g Eisessig und 10 g Wasser in der Hitze (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4119). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 137—138°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin und Chlorform; riecht nach Chinon (BILTZ, K.). — Unbeständig gegen Alkalien und Alkalicarbonate, auch gegen Anilin und Phenylhydrazin; durch Reduktion entsteht 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd; beim Erhitzen mit PCl_5 erhält man 2.4.5.6.6.1¹.1¹-Heptachlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (S. 148) und eine in Eisessig sehr wenig lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 224° (BILTZ, K.). Beim Erwärmen mit Kaliumacetat in Eisessig entsteht 2.4-Dichlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6) (Syst. No. 799) (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 230).

Dimethylacetal $C_9H_7O_3Cl_5 = C_6OCl_5 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) in 7—8 Tln. Methylalkohol bei Zusatz von 3 Tln. konz. Schwefelsäure unter Kühlung (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 229). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

Diacetat $C_{11}H_7O_5Cl_5 = C_6OCl_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (Z., B., *A.* **363**, 230). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

Monoxim $C_7H_2O_2NCl_5 = C_6OCl_5 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung unter nachherigem Zusatz von Natronlauge (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4121). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Monosemicarbazon $C_8H_4O_2N_3Cl_5 = C_6OCl_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Orangefarbige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4121).

---

[1]) OH = 1 (vgl. Bd. VI, S. 389).

4. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-dion-(3.4), 4-Methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_2 = CH_3\cdot C{<}^{CH\cdot CO}_{CH:CH}{>}CO$.

Dioxim $C_7H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus „3.4-Dinitroso-toluol" (s. u.) und Hydroxylamin (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 43). — Gelbbraune Nädelchen (aus Wasser). F: 127—128° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser.

„3.4-Dinitroso-toluol" $C_7H_6O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=}CH{-}C{:}N\cdot O \\ HC{=}CH{-}C{:}N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-diazobenzolimid (Bd. V, S. 350) beim Erhitzen (NOELTING, KOHN, *Ch. Z.* **18**, 1095; ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in fast allen Solvenzien.

3.5.6-Trichlor-4-methyl-benzochinon-(1.2) $C_7H_3O_2Cl_3 = O:C_6Cl_3(CH_3):O$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 3.4-Dioxy-1-methyl-benzol in Eisessig (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 532). Durch Behandlung des 2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzols mit Eisessig-Salpetersäure (C.; BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 163). — Rote Krystalle. F: 97—98° (C.), 103° (B., F.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). — Die alkoh. Lösung gibt beim Erwärmen mit schwefliger Säure 2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzol (B., F.).

3.5.6-Tribrom-4-methyl-benzochinon-(1.2) $C_7H_3O_2Br_3 = O:C_6Br_3(CH_3):O$. *B.* Durch Oxydation von 2.5.6-Tribrom-3.4-dioxy-1-methyl-benzol mit Eisessig-Salpetersäure (COUSIN, *A. ch.* [7] **13**, 536). — F: 117—118°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Schweflige Säure liefert wieder das Ausgangsmaterial.

„3.4- oder 4.5-Dinitroso-2-nitro-toluol" $C_7H_5O_4N_3 = O\cdot N:C_6H_2(NO_2)(CH_3):N\cdot O$ (?)[1]. *B.* Durch Nitrieren von „3.4-Dinitroso-toluol" (DROST, *A.* **313**, 304). Man nitriert 3-Nitro-4-methyl-diazobenzolimid (Bd. V, S. 350) mit Salpetersäure (D: 1,51) und erhitzt das entstandene 2.3- oder 2.5-Dinitro-4-methyl-diazobenzolimid (Bd. V, S. 351) im Kochsalzbade (D.). — Hellgelbe Krystalle. Schmilzt bei 164° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

„4.5-Dinitroso-3(?)-nitro-toluol" $C_7H_5O_4N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}CH{-}C{:}N\cdot O \\ HC{:}C(NO_2){-}C{:}N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Erhitzen des bei 97° schmelzenden 2.6(?)-Dinitro-4-methyl-diazobenzolimids (Bd. V, S. 351) auf 100—110° (D., *A.* **313**, 307). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 145°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Alkohol.

„3.4-Dinitroso-2.6-dinitro-toluol" $C_7H_4O_6N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}C(NO_2)\cdot C{:}N\cdot O \\ O_2N\cdot C{:}CH{-}C{:}N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Nitrieren von „3.4- oder 4.5-Dinitroso-2-nitro-toluol" (D., *A.* **313**, 306). — Gelbe Nadeln (aus Salpetersäure, D: 1,4). F: 133° (Zers.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***1-Äthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Äthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_8H_8O_2 = O:C_6H_3(C_2H_5):O$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Äthyl-benzochinon-(1.4)-[p-dimethylamino-phenyl-imid]-(4) (Syst. No. 1769) mit verd. Schwefelsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] **11**, 1130; *A. ch.* [7] **10**, 68, 71). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 38,2°. Riecht heftig; greift die Augen an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, etwas weniger in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Wird von SO_2 oder $NaHSO_3$ zu 2-Äthyl-hydrochinon reduziert.

3.5.6-Tribrom-2-äthyl-benzochinon-(1.4) $C_8H_5O_2Br_3 = O:C_6Br_3(C_2H_5):O$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-äthyl-chinol $OC{<}^{CBr:CBr}_{CBr:CBr}{>}C{<}^{C_2H_5}_{OH}$ bei 12-stdg. Stehen mit konz. Schwefelsäure (ZINCKE, *B.* **34**, 255; Z., REINBACH, *A.* **341**, 362). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol); Täfelchen oder Nadeln (aus Benzin). F: 118—120°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, weniger in Benzin. — Wird von $SnCl_2$ in Eisessig zum entsprechenden Hydrochinon reduziert. Einw. von Alkali und von Anilin: Z., R.

2. ***1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4), o-Xylo-p-chinon, o-Xylochinon*** $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$. Stellungsbezeichnung in den von „o-Xylochinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. —

[Formel: Ring mit CH_3 an 3 und 2; $O:$ an 4, $:O$ an 1; Positionen 3, 2, 4, 1, 5, 6]

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

B. Aus 3-Amino-1.2-dimethyl-benzol durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2673). — Gelbe Nadeln. Sublimierbar. F: 55°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit SO_2 2.3-Dimethyl-hydrochinon.

Bis-chlorimid $C_8H_8N_2Cl_2$ = ClN:$C_6H_2(CH_3)_2$:NCl. *B.* Aus 3.6-Diamino-1.2-dimethyl-benzol in sehr verd. Essigsäure durch Chlorkalklösung bei 0° (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 649). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 105,5°; zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim, o-Xylo-p-chinon-monoxim bezw. **6-Nitroso-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-vic.-o-xylenol** $C_8H_9O_2N$ = O:$C_6H_2(CH_3)_2$:N·OH bezw. HO·$C_6H_2(CH_3)_2$·NO. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenol in üblicher Weise (O. FISCHER, v. CAMMERLOHER, *B.* **34**, 948). — Gelbliche Nadeln. F: 166°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Leicht löslich in Ammoniak.

2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-methylimid-oxim, o-Xylo-p-chinon-methylimid-oxim bezw. **6-Nitroso-3-methylamino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-N-methyl-vic.-o-xylidin** $C_9H_{12}ON_2$ = CH_3·N:$C_6H_2(CH_3)_2$:N·OH bezw. CH_3·NH·$C_6H_2(CH_3)_2$·NO. *B.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte salzsaure Lösung von 3-Methylamino-1.2-dimethyl-benzol mit $NaNO_2$, solange noch ein öliger Niederschlag des Nitrosamins entsteht und schüttelt die Lösung mit Äther aus. Die über $CaCl_2$ entwässerte äther. Lösung wird verdunstet, der Rückstand in absol. Äther gelöst, die Lösung mit alkoh. Salzsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen; das abgeschiedene salzsaure Salz wird mit Soda zerlegt (MENTON, *A.* **263**, 323). — Grüne, stahlglänzende Nadeln (aus ca. 80%igem Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich mit grüner Farbe in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — $C_9H_{12}ON_2$+HCl. Ziemlich leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol.

2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-oxim, o-Xylo-p-chinon-äthylimid-oxim bezw. **6-Nitroso-3-äthylamino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-N-äthyl-vic.-o-xylidin** $C_{10}H_{14}ON_2$ = C_2H_5·N:$C_6H_2(CH_3)_2$:N·OH bezw. C_2H_5·NH·$C_6H_2(CH_3)_2$·NO. *B.* Aus 3-Äthylamino-1.2-dimethyl-benzol analog der vorhergehenden Verbindung (MENTON, *A.* **263**, 327). — Grüne Blättchen mit blauem Reflex (aus 80%igem Alkohol). F: 123—124°. — $C_{10}H_{14}ON_2$+HCl. Gelbe Nadeln.

5.6-Dichlor-2.3-dimethyl-benzochinon-(1.4), 5.6-Dichlor-o-xylo-p-chinon $C_8H_6O_2Cl_2$ = O:$C_6Cl_2(CH_3)_2$:O. *B.* Bei der Oxydation von 4.5-Dichlor-3.6-diamino-1.2-dimethyl-benzol mit CrO_3 in Eisessiglösung (CLAUS, BERKEFELD, *J. pr.* [2] **43**, 584). — Sublimiert in gelben Nadeln. F: 159° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion das entsprechende Hydrochinon.

3. ***1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.6)-dion-(4.5), 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)*** $C_8H_8O_2$ = O:$C_6H_2(CH_3)_2$:O. *B.* Aus 4-Oxy-5-amino-1.2-dimethyl-benzol in verd. Schwefelsäure mit $K_2Cr_2O_7$ (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2921). — Bildet 2 Modifikationen: rote Spieße (aus Äther), die in dünnen Krystallen bei durchfallendem Licht gelbgrün erscheinen, und gelbliche Blättchen, die beim Umkrystallisieren oder Aufbewahren in die roten Nadeln übergehen. Die rote Form schmilzt bei 102°, ist beständig beim Aufbewahren und in Alkohol leicht mit roter Farbe, schwer in Benzol löslich, fast unlöslich in Petroläther. Die äther. Lösung zeigt Dichroismus (gelbgrünlich und rot). — Gibt mit o-Phenylendiamin in Eisessig 2.3-Dimethyl-phenazin und 4.5-Dimethyl-brenzcatechin.

Bis-chlorimid $C_8H_8N_2Cl_2$ = ClN:$C_6H_2(CH_3)_2$:NCl. *B.* Man löst 4.5-Diamino-1.2-dimethyl-benzol in Wasser und Essigsäure, versetzt bei 0° mit Chlorkalklösung und filtriert den hellgelben Niederschlag rasch ab; die äther. Lösung des Niederschlages wird mit K_2CO_3 und Tierkohle geschüttelt und im Vakuum verdampft (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 643). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). Bräunt sich bei 70°, wird bei 85° schwarz und explodiert heftig bei 87°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung. Verbindet sich in alkoh. Lösung mit aromatischen Basen (Anilin, Dimethylanilin) zu Farbstoffen.

4. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 3.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2)*** $C_8H_8O_2$ = O:$C_6H_2(CH_3)_2$:O.

Dioxim $C_8H_{10}O_2N_2$ = HO·N:$C_6H_2(CH_3)_2$:N·OH. *B.* Aus „4.5-Dinitroso-1.3-dimethyl-benzol" (S. 657) durch Reduktion mit alkal. Hydroxylaminlösung (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 48). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, Benzin und Wasser.

„4.5-Dinitroso-1.3-dimethyl-benzol" $C_8H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} HC{=}C(CH_3)-C{:}N\cdot O \\ CH_3\cdot C{=}CH\text{——}C{:}N\cdot O \end{array}$ (?)[1]. *B.* Man erhitzt 5-Nitro-4-azido-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 381) im Vakuum 3—4 Stdn. auf 130° (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 47). — Blätter (aus Benzin). F: 108—109°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, weniger in Benzin, kaum in Wasser.

6-Chlor-3.5-dimethyl-benzochinon-(1.2) $C_8H_7O_2Cl = O{:}C_6HCl(CH_3)_2{:}O$. Zur Konstitution vgl. BLANKSMA, *R.* **28**, 94. — *B.* Aus 6-Chlor-4.5-diamino-1.3-dimethyl-benzol beim Behandeln mit $FeCl_3$ und Salzsäure (KLAGES, *B.* **29**, 314). — Nadeln (aus Wasser). F: 218°; sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig (K.).

4.6-Dichlor-3.5-dimethyl-benzochinon-(1.2) $C_8H_6O_2Cl_2 = O{:}C_6Cl_2(CH_3)_2{:}O$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3.5-dimethyl-brenzcatechin durch Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (FRANCKE, *A.* **296**, 206). — Dunkelrotes krystallinisches Pulver. F: 108°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser. Wird durch Alkali blaugrün gefärbt, dann braun gelöst. — Chlor wandelt in eso-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexen-(x)-dion-(4.5) (S. 579) um.

„4.5-Dinitroso-2-nitro-1.3-dimethyl-benzol" oder **„5.6-Dinitroso-4-nitro-1.3-dimethyl-benzol"** $C_8H_7O_4N_3 = \overline{O\cdot N{:}C_6H(NO_2)(CH_3)_2{:}N\cdot O}$. *B.* Durch Erhitzen des 2.5- oder 5.6-Dinitro-4-azido-1.3-dimethyl-benzols (Bd. V, S. 382) auf 110° (DROST, *A.* **313**, 313). Aus „4.5-Dinitroso-1.3-dimethyl-benzol" (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,51) unter Eiskühlung (D.). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

5. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4), m-Xylo-p-chinon, m-Xylochinon*** $C_8H_8O_2 = O{:}C_6H_2(CH_3)_2{:}O$. Stellungsbezeichnung in den von „m-Xylochinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g 2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol in 500 g Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure mit 15 g CrO_3 (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1151). Aus 5-Amino-1.3-dimethyl-benzol durch Oxydation mit Dichromat und verd. Schwefelsäure (N., FOREL, *B.* **18**, 2679). Bei der Oxydation von 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxy-diphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig (AUWERS, *B.* **40**, 2528). — Gelbe Nadeln. F: 72—73°; sublimierbar (N., B.). — Gibt bei der Reduktion 2.6-Dimethyl-hydrochinon (N., B.).

[Formel: Chinonring mit CH_3 oben und unten, O: an Stelle 4, :O an Stelle 1; Ringpositionen 3, 2, 4, 1, 5, 6]

Bis-chlorimid $C_8H_8N_2Cl_2 = ClN{:}C_6H_2(CH_3)_2{:}NCl$. *B.* Aus 2.5-Diamino-1.3-dimethyl-benzol in sehr verd. Essigsäure mit Chlorkalklösung bei 0° (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 649). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 112°; zersetzt sich bei 175°.

2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), m-Xylochinon-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-symm.-m-xylenol** $C_8H_9O_2N = O{:}C_6H_2(CH_3)_2{:}N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Durch Eintropfen von Natriumnitritlösung in eine eisgekühlte Lösung von 3.5-Dimethyl-phenol in alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, v. CAMMERLOHER, *B.* **34**, 948). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 175°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Leicht löslich in Ammoniak.

2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), m-Xylochinon-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-vic.-m-xylenol** $C_8H_9O_2N = O{:}C_6H_2(CH_3)_2{:}N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Durch Zusatz von Säure zu der verd. alkal. Lösung äquivalenter Mengen 2.6-Dimethyl-phenol und $NaNO_2$ (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2335). Durch Zusatz von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ zu der schwefelsauren Lösung von 2-Amino-1.3-dimethyl-benzol und allmähliches Erwärmen (A., M.). — Gelbe Prismen und Tafeln (aus Benzol). F: 170—171°. Schwer löslich in Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_3N$. Gelbliches Krystallmehl (aus Ligroin). F: 84—86°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin (A., M., *B.* **41**, 2335).

2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(4)-oxim-(1), m-Xylochinon-äthylimid-(4)-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-5-äthylamino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-N-äthyl-symm.-m-xylidin** $C_{10}H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot N{:}C_6H_2(CH_3)_2{:}N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Man erhitzt 5-Amino-1.3-dimethyl-benzol mit Äthylbromid, bis die Masse fast erstarrt ist, extrahiert mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und äthert aus; man löst den Ätherrückstand in verd. Schwefelsäure, fügt unter Kühlung Nitrit hinzu und zieht mit Äther aus; man löst das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Nitrosamin in wenig Alkohol, fügt alkoh. Salzsäure hinzu, läßt einige Stunden stehen und fällt mit Äther; das ausgefällte salzsaure Salz wird mit Ammoniak zersetzt (O. FISCHER, v. CAMMERLOHER,

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

B. **34**, 948). — Stahlblau schimmernde Prismen (aus Benzol). F: 138°. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln.

3.5-Dichlor-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-m-xylochinon $C_8H_6O_2Cl_2$ $= O:C_6Cl_2(CH_3)_2:O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem 4.6-Dichlor-2.5-diamino-1.3-dimethyl-benzol in verd. Eisessig mit Chromsäurelösung in der Kälte (Claus, Runschke, *J. pr.* [2] **42**, 124). — Gelbe Blätter. F: 178°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür das entsprechende Hydrochinon.

3-Brom-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), 3-Brom-m-xylochinon-oxim-(4) bezw. **4-Brom-5-nitroso-2-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 3-Brom-4-nitroso-vic.-m-xylenol** $C_8H_8O_2NBr = O:C_6HBr(CH_3)_2:N \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6HBr(CH_3)_2 \cdot NO$. *B.* Man reduziert 4-Brom-2-nitro-1.3-dimethyl-benzol mit Zinkstaub in siedender 75%iger Essigsäure, macht alkalisch, treibt die Base mit Wasserdampf über und fällt sie als salzsaures Salz aus äther. Lösung aus; man versetzt die schwefelsaure Lösung des Salzes mit $NaNO_2$ und leitet sofort Wasserdampf ein (Auwers, Markovits, *B.* **41**, 2338). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 190—192°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dibrom-m-xylochinon $C_8H_6O_2Br_2$ $= O:C_6Br_2(CH_3)_2:O$. *B.* Bei der Einw. von wasserhaltigem Brom auf 2.4.6-Trimethylphenol (Jacobsen, *A.* **195**, 271). — Goldgelbe spitzwinklige Blätter (aus Alkohol). F: 176° (korr.). Sublimiert unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

6. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4), p-Xylo-p-chinon, p-Xylochinon, Phloron*** $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$. *B.* Man löst die bei 194—235° übergehenden Anteile einer Steinkohlenteer-Carbolsäure, die von krystallisierbarem Phenol befreit sind, in konz. Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und destilliert unter Zusatz von Braunstein (Carstanjen, *J. pr.* [2] **23**, 423; vgl. Rommier, Bouilhon, *J.* **1862**, 322; v. Rad, *A.* **151**, 159). Man löst Buchenholzteer-Kreosot in konz. Schwefelsäure, verdünnt nach 24 Stdn. mit Wasser und destilliert unter Zusatz von Braunstein (v. Gorup-Besanez, v. R., *Z.* **1868**, 560; v. R.). Man löst rohes Xylenol (dargestellt aus käuflichem Xylol durch Sulfurierung und Schmelzen der erhaltenen Sulfonsäure mit Kali) in warmer konz. Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und destilliert unter Zugabe von Braunstein (C.). Beim Erwärmen von Diacetyl (Bd. I, S. 771) mit überschüssiger verd. Alkalilauge (v. Pechmann, *B.* **21**, 1420; vgl. auch v. P., Wedekind, *B.* **28**. 1847). Aus 2-Amino-1.4-dimethyl-benzol mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (Noelting, Witt, Forel, *B.* **18**, 2667; vgl. Nietzki, *B.* **13**, 472; *A.* **215**, 168) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (C.). Beim Oxydieren von 2.5-Diamino-1.4-dimethyl-benzol mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (Nie., *B.* **13**, 472; *A.* **215**, 168; Noe., Wi., F., *B.* **18**, 2667). Bei der Oxydation von 5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol mit CrO_3 und verd. Schwefelsäure (Noe., Baumann, *B.* **18**, 1151) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (Heymann, Koenigs, *B.* **20**, 2395). Durch Zersetzung von p-Xylochinon-mono-[4-dimethylamino-phenyl-imid] (Syst. No. 1769) mit verd. Schwefelsäure (Bayrac, *A. ch.* [7] **10**, 69). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Riecht stechend (Nie.). Triklin pinakoidal (Muthmann, *J.* **1889**, 1634; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 670). F: 123,5° (C.), 125° (Nie.). Sublimiert unzersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur (Nie.). Schwer löslich in heißem Wasser, sowie in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C.). Absorptionsspektrum: Baly, Stewart, *Soc.* **89**, 509, 621. — Wird durch Erwärmen mit wäßr. schwefliger Säure (v. R.; Nie.) oder in wäßr. Suspension durch Zinkstaub und etwas Essigsäure bei mäßiger Wärme (H., K.) zu 2.5-Dimethyl-hydrochinon reduziert. 2.5-Dimethyl-hydrochinon entsteht ferner bei der Reduktion von Phloron mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**, 88). Phloron wird beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder bei Einw. von Chlor in Chlor- und Dichlorphloron übergeführt (v. R.). Liefert beim Kochen mit der halben Menge salzsauren Hydroxylamins in 80%igem Alkohol das Monoxim neben wenig Dioxim (Goldschmidt, Schmid, *B.* **18**, 568; Sutkowski, *B.* **20**, 978). Verbindet sich mit konz. Salzsäure zu 3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (v. R.) und 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (C.). Gibt mit Diphenylketen in siedendem Xylol p-Xylochinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 759) (Staudinger, *B.* **41**, 1361).

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid, p-Xylochinon-bis-chlorimid $C_8H_8N_2Cl_2 = ClN:C_6H_2(CH_3)_2:NCl$. *B.* Aus 2.5-Diamino-1.4-dimethyl-benzol in sehr verd. Essigsäure mit überschüssiger Chlorkalklösung bei 0° (Noelting, Thesmar, *B.* **35**, 649). — Bräunliche Nadeln. Schmilzt bei 124°. Zersetzt sich bei 137°.

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-monoxim, p-Xylochinon-monoxim bezw. **5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-p-xylenol** $C_8H_9O_2N = O:C_6H_2(CH_3)_2:N \cdot OH$

bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 10 g p-Xylochinon in 300 ccm $80^0/_0$igem Alkohol mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin, neben etwas p-Xylochinon-dioxim (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 568; SUTKOWSKI, *B.* **20**, 978). Man gießt eine alkalische Lösung von 15 g p-Xylenol in eine Lösung von 60 g Kaliumnitrit in 3 Liter Wasser, kühlt auf 0^0 ab und gießt ein abgekühltes Gemisch von 36 g Eisessig und 360 ccm Wasser hinzu (OLIVERI, *G.* **12**, 162; *J.* **1882** 702). Beim Kochen von 5-Nitroso-2-methylamino-1.4-dimethyl-benzol (s. u.) mit Natronlauge (PFLUG, *A.* **255**, 174). — Gelblichweiße Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 168^0 (SU.), 165^0 (P.), $160-165^0$ (Zers.) (O.), 163^0 (G., SCH.). Fast unlöslich in Wasser (O.), leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SU.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanidlösung 4-Nitro-p-xylenol (OH = 1) (SU.; P.), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-p-xylenol (P.). Liefert beim Erhitzen mit Salmiak und Ammoniumacetat p-Xylochinon-imid-oxim (P.).

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-imid-oxim, p-Xylochinon-imid-oxim bezw. **5-Nitroso-2-amino-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-p-xylidin** $C_8H_{10}ON_2 = HN:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Aus p-Xylochinon-monoxim beim Erhitzen mit Salmiak und Ammoniumacetat (PFLUG, *A.* **255**, 174). — Grüne Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 169^0. Schwer löslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in p-Xylochinon-monoxim und NH_3.

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-methylimid-oxim, p-Xylochinon-methylimid-oxim bezw. **5-Nitroso-2-methylamino-1.4-dimethyl-benzol, 4-Nitroso-N-methyl-p-xylidin** $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot N:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung des Nitrosamins des 2-Methylamino-1.4-dimethyl-benzols in absol. Äther mit 1 Tl. alkoh. Salzsäure; man zerlegt das salzsaure Salz mit Ammoniak (PFLUG, *A.* **255**, 172). — Grüne Nadeln mit bläulichem Reflex (aus absol. Alkohol). F: 164^0. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 5-Amino-2-methylamino-1.4-dimethyl-benzol reduziert. Wird von kochender Natronlauge in p-Xylochinon-monoxim und Methylamin gespalten.

2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-dioxim, p-Xylochinon-dioxim $C_8H_{10}O_2N_2 = HO\cdot N:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot OH$. *B.* Aus p-Xylochinon durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in $80^0/_0$igem Alkohol, neben p-Xylochinon-monoxim (SUTKOWSKI, *B.* **20**, 978). Aus 2 g p-Xylochinon-imid-oxim und 3 g salzsaurem Hydroxylamin beim Stehen in wäßr.-alkoh. Lösung (PFLUG, *A.* **255**, 175). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nach S. bei ca. 272^0, nach P. bei 254^0. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (S.). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (S.). — Wird von alkal. Kaliumferricyanidlösung zu „2.5-Dinitroso-1.4-dimethyl-benzol" (s. u.) oxydiert (P.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.5-Diamino-1.4-dimethyl-benzol (S.).

„2.5-Dinitroso-1.4-dimethyl-benzol" $C_8H_8O_2N_2 = \overline{O\cdot N:C_6H_2(CH_3)_2:N\cdot O}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Xylochinon-dioxim in Natronlauge mit Kaliumferricyanidlösung (PFLUG, *A.* **255**, 176). — Schmilzt gegen 250^0. Schwer löslich.

Diacetat des p-Xylochinon-dioxims $C_{12}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylochinon-dioxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (SUTKOWSKI, *B.* **20**, 978). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 170^0. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

3-Chlor-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Chlor-p-xylochinon, Chlorphloron $C_8H_7O_2Cl = O:C_6HCl(CH_3)_2:O$. *B.* Beim Überleiten von Chlor über erwärmtes p-Xylochinon, neben Dichlor-p-xylochinon (v. RAD, *A.* **151**, 167). Aus p-Xylochinon mit $KClO_3$ und Salzsäure, neben Dichlor-p-xylochinon (v. R.). Bei der Oxydation von 3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol mit $FeCl_3$, CrO_3 oder rauchender Salpetersäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 431). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 48^0 (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure (v. R.). — Wird von SO_2 zu 3-Chlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol reduziert (v. R.). Löst sich in kochender konz. Salzsäure unter Bildung einer violetten, bei 180^0 schmelzenden Verbindung (C.).

3.6-Dichlor-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Dichlor-p-xylochinon, Dichlorphloron $C_8H_6O_2Cl_2 = O:C_6Cl_2(CH_3)_2:O$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol bei der Oxydation mit $FeCl_3$, CrO_3 oder rauchender Salpetersäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 431). Weitere Bildung s. o. bei Chlor-p-xylochinon. — Hellgelbe Blättchen. F: 175^0 (C.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in kochender Essigsäure und in Äther (v. RAD, *A.* **151**, 170). — Wird von SO_2 zu dem entsprechenden Hydrochinon reduziert (v. R.).

3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Dibrom-p-xylochinon, Dibromphloron $C_8H_6O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)_2:O$. *B.* Aus p-Xylochinon mit überschüssigem Brom

bei Gegenwart von Wasser (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **23**, 434; TEICHNER, *B.* **35**, 2304). Aus 3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 496) beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (AUWERS, BAUM, *B.* **29**, 2338, 2348; A., *B.* **32**, 17). Aus dem Tribrom-dimethylchinitrol $\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{O_2N}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}\!>\!CO$ (Bd. VI, S. 496) durch Erwärmen mit Eisessig (A., RAPP, *A.* **302**, 166). Aus 3.6.2[1]-Tribrom-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 513) durch Erwärmen mit Salpetersäure + Eisessig (A., SIGEL, *B.* **35**, 434). Aus 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 916) durch Oxydation in alkal. Lösung an der Luft (A., SI., *B.* **35**, 437) oder durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (TEICHNER, *B.* **35**, 2304). Aus 3.6-Dibrom-5.2[1]-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 934) durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure + 3 Tle. Wasser) auf dem Wasserbade (A., B., *B.* **29**, 2341). Aus Brommethyl-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 917) mit konz. Schwefelsäure in essigsaurer oder alkoh. Lösung (A., SI., *B.* **35**, 436). Aus 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 937) (1 g) in 5 ccm Eisessig mit 2 ccm Brom bei mehrstündigem Stehen im Sonnenlicht (A., SHELDON, *A.* **301**, 276). Aus [Acetoxymethyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 916) mit konz. Schwefelsäure in essigsaurer oder alkoh. Lösung (A., SI., *B.* **35**, 436). Aus Bis-[3.6-dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzyl]-sulfid (Bd. VI, S. 938) beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (A., B., *B.* **29**, 2347). Aus der Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{O}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}\!>\!CO$ (Syst. No. 2462) mit konz. Schwefelsäure in essigsaurer oder alkoh. Lösung (A., SI., *B.* **35**, 436). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 184°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol (C.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und heißem Eisessig 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol (A., SI., *B.* **35**, 437).

Verbindung von 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) mit 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol $C_{16}H_{14}O_4Br_4 = C_8H_6O_2Br_2 + C_8H_8O_2Br_2$. *B.* Durch Oxydation von 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol oder Reduktion von 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) (TEICHNER, *B.* **35**, 2303). Aus äquimolekularen Mengen von 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol und 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) in alkoh. oder essigsaurer Lösung (T.). — Tief schwarze, im durchfallenden Licht rotbraune Nadeln (aus Essigester oder Eisessig); schwarzbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig in der Kälte, ziemlich leicht in der Hitze. Dissoziiert in heißem Alkohol oder Eisessig unter Bildung fast farbloser Lösungen. Die Schmelze und der Dampf sind gelb. — Wird von CrO_3 in Eisessig zu 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4) oxydiert, von Zinkstaub in Eisessig zu 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-1.4-dimethyl-benzol reduziert.

4. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***1-Methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Isopropyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H_3[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 2-Isopropyl-benzochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-phenyl-imid]-(1) (Syst. No. 1769), erhalten aus m-Isopropyl-phenol und p-Amino-dimethylanilin bei gemeinsamer Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 983), durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure (B., *A. ch.* [7] **10**, 75). Aus dem Indophenol, das bei gemeinsamer Oxydation von p-Amino-dimethylanilin und o-Isopropyl-phenol in verd. Essigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht (B., *A. ch.* [7] **10**, 66), durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure (B., *Bl.* [3] **13**, 984; *A. ch.* [7] **10**, 75). — Gelbe Prismen. F: 28,4°. Sehr flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Reduktion 2-Isopropyl-hydrochinon.

2. ***1-Methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-5-äthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(C_2H_5):O$. *B.* Aus 2-Methyl-5-äthyl-benzochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-phenyl-imid]-(1 oder 4) (Syst. No. 1769) durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 898; *A. ch.* [7] **10**, 72). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln. Riecht heftig. Greift die Schleimhäute an. F: 55,3°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in der Wärme, sehr leicht in Äther. — Gibt bei der Reduktion 2-Methyl-5-äthyl-hydrochinon.

3. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6), 3.4.6-Trimethyl-benzochinon-(1.2)*** $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H(CH_3)_3:O$.

5-Chlor-3.4.6-trimethyl-benzochinon-(1.2) $C_9H_9O_2Cl = O:C_6Cl(CH_3)_3:O$. *B.* Aus 3-Chlor-5.6-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,31) (ZINCKE, HODES, *A.* **296**, 218). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzin). F: 96—97°.

4. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.3.5-Trimethyl-benzochinon-(1.4), Pseudocumochinon*** $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H(CH_3)_3:O$. Stellungsbezeichnung in den von „Pseudocumochinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (Syst. No. 1706) in 500 g Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure mit 15 g CrO_3 (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1152). Aus salzsaurem 3.6-Diamino-1.2.4-trimethyl-benzol (Syst. No. 1780) und überschüssigem $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* **27**, 1430). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Schmilzt nach NIE., SCH. bei 32°, nach NOE., B. bei 11°. Mit Wasserdampf flüchtig (NIE., SCH.). — Gibt mit SO_2 2.3.5-Trimethyl-hydrochinon (NOE., B.).

[Formel: CH_3 CH_3 an 2, 3; O: an 1, :O an 4; CH_3 an 5; Positionen 1–6]

2.3.5-Trimethyl-benzochinon-oxim-(4), Pseudocumochinon-oxim-(4) bezw. **3-Nitroso-6-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Nitroso-2.3.5-trimethyl-phenol** $C_9H_{11}O_2N = O:C_6H(CH_3)_3:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot NO$. *B.* Aus 6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 518) in Essigsäure mit Natriumnitrit (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* **27**, 1431). — Gelbe Nadeln. F: 134°. Ist geruchlos.

2.3.5-Trimethyl-benzochinon-oxim-(1), Pseudocumochinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Nitroso-2.3.6-trimethyl-phenol** $C_9H_{11}O_2N = O:C_6H(CH_3)_3:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot NO$. *B.* Aus Pseudocumochinon durch Erwärmen mit Hydroxylamin in salzsäurehaltiger wäßr. Lösung (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* **27**, 1431). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Besitzt einen intensiven Chinongeruch.

6-Chlor-2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-pseudocumochinon $C_9H_9O_2Cl = O:C_6Cl(CH_3)_3:O$. *B.* Aus salzsaurem 5-Chlor-3.6-diamino-1.2.4-trimethyl-benzol in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* **27**, 1428). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°. Sublimierbar. — Liefert mit SO_2 das entsprechende Hydrochinon (Bd. VI, S. 931).

6-Nitro-2.3.5-trimethyl-benzochinon-(1.4), 6-Nitro-pseudocumochinon $C_9H_9O_4N = O:C_6(NO_2)(CH_3)_3:O$. *B.* Bei ca. $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Pseudocumochinoncarbonsäure (Syst. No. 1311) mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbade (NEF, *A.* **237**, 17). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 113°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Wird von SO_2 zu dem entsprechenden Hydrochinon (Bd. VI, S. 931) reduziert.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***1-Methyl-2-propyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-3-propyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$.

5.6-Dibrom-2-methyl-3-propyl-benzochinon-(1.4) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-3.6-diamino-1-methyl-2-propyl-benzol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oder mit salpetriger Säure (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] **43**, 576). — Gelbe Krystalle. F: 40°. — Gibt bei der Reduktion mit SO_2 oder Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Hydrochinon (Bd. VI, S. 944).

2. ***1-Methyl-3-propyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2-Methyl-6-propyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$.

3.5-Dibrom-2-methyl-6-propyl-benzochinon-(1.4) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2.5-diamino-1-methyl-3-propyl-benzol mit CrO_3 in essigsaurer Lösung oder mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] **43**, 571). — Goldgelbe Nadeln. F: 32°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, recht leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Hydrochinon (Bd. VI, S. 944).

3. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-5-propyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$. *B.* Man stellt durch Oxydation von p-Amino-dimethylanilin und 2-Oxy-1-methyl-4-propyl-benzol in essigsaurer Lösung mit Kaliumdichromat das Indophenol dar und zersetzt dieses mit verd. Schwefelsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] **13**, 979; *A. ch.* [7] **10**, 66, 73). — Flüssig. Erstarrt bei starker Abkühlung zu goldglänzenden Nadeln, die bei 18° schmelzen. Nicht destillierbar. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion das entsprechende Hydrochinon (Bd. VI, S. 944).

3.6-Dibrom-2-methyl-5-propyl-benzochinon-(1.4) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):O$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-2.5-diamino-1-methyl-4-propyl-benzol durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung oder mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] **43**, 579). — Gelbe Nadeln. F: 30°. — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Hydrochinon (Bd. VI, S. 944).

4. Derivat eines ***Methyl-propyl-benzochinons mit unbekannter Stellung der Seitengruppen*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):O$.

Methyl-propyl-benzochinon-monoxim bezw. **x-Nitroso-3-oxy-1-methyl-x-propyl-benzol, x-Nitroso-3-methyl-x-propyl-phenol** $C_{10}H_{13}O_2N = O:C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NO$. *B.* Aus 3-Methyl-x-propyl-phenol (Bd. VI, S. 526) und KNO_2, zusammen in Wasser unter Zusatz von etwas KOH gelöst, durch Zugabe von verd. Essigsäure (MAZZARA, *G.* **12**, 335). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

5. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), Thymochinon*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. Stellungsbezeichnung in den von „Thymochinon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *V.* Im äther. Öl des Holzes von Callitris quadrivalvis Vent. (Thuja articulata Desf.) (GRIMAL, *C. r.* **139**, 927). In Öl von Monarda fistulosa (BRANDEL, KREMERS; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901** II, 1007). — *B.* Aus Thymol durch Lösen in konz. Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Destillation mit Mangandioxyd (LALLEMAND, *J.* **1854**, 592; *A.* **101**, 120). Aus Thymol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (KREMERS, WAKEMAN, *C.* **1910** I, 24). Aus Thymohydrochinon durch Oxydation mit $FeCl_3$, Salpetersäure usw. (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 55). Aus Thymohydrochinon durch Oxydation mittels Chinons (BILTRIS, *C.* **1898** I, 887; VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 553). Aus Thymohydrochinon durch eine Oxydase, die in den Blättern von Monarda fistulosa vorkommt (RABAK; s. SCHIMMEL & Co., Bericht vom Oktober **1904**, 60; vgl. WAKEMAN, *C.* **1908** II, 1874). Aus α.α-Di-thymolyl-äthan (Bd. VI, S. 1021) durch Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (STEINER, *B.* **11**, 289). Aus salzsaurem 2.5-Diamino-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Syst. No. 1780) mit CrO_3 oder $FeCl_3$ (LIEBERMANN, ILJINSKI, *B.* **18**, 3200). Aus salzsaurem 4-Amino-thymol (OH = 1) (Syst. No. 1855) durch Erwärmen mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* **10**, 297; WALLACH, *A.* **279**, 371). Aus salzsaurem 4-Aminothymol beim Zutropfen von Natriumhypobromitlösung zur wäßr. Lösung oder bei Einw. von Bromdampf oder Bromwasser (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 172). Aus 4-Amino-thymol in sehr verd. Schwefelsäure mit $K_2Cr_2O_7$ (LIEB., IL., *B.* **18**, 3194). Aus Thymochinon-[4-dimethyl-amino-phenyl-imid]-(1) (Indothymol, Syst. No. 1769) durch Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure (BAYRAC, *Bl.* [3] **7**, 99; **11**, 1129); vgl. BAY., *A. ch.* [7] **10**, 69). Aus Thymochinon-[4-dimethylamino-phenyl-imid]-(4) (Syst. No. 1769) durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure (BAY., *Bl.* [3] **11**, 1129; vgl. BAY., *A. ch.* [7] **10**, 69). Aus Carvacrol durch Lösen in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Oxydation mit Braunstein (CAR., *J. pr.* [2] **15**, 410) oder besser Dichromat (REYCHLER, *Bl.* [3] **7**, 34). Bei der Einw. von Schwefelsäure (150 ccm H_2SO_4 + 100 ccm Wasser) auf die Nitrosite des α-Phellandrens (Bd. V, S. 130, 131), neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 29). — *Darst.* Aus 4-Aminothymol durch Diazotieren mit überschüssigem Nitrit und Erwärmen der Diazolösung: KR., WAK., *C.* **1910** I, 25).

Gelbe Tafeln. Triklin (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 616). Riecht durchdringend (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 53). F: 45,5° (CAR.), 47° (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 172), 48° (LALLEMAND, *J.* **1854**, 593; *A.* **101**, 121). Kp_{760}: 232° (LIEBERMANN, ILJINSKI, *B.* **18**, 3196). Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Äther (CAR.), löslich in Chloroform, Benzol und Hexan (KREMERS, WAKEMAN, *C.* **1910** I, 25), sehr wenig löslich in Wasser (CAR.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure oder kalter rauchender Salpetersäure (LALLEMAND). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 510, 620. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 1274,6 Cal., bei konst. Vol.: 1273,4 (VALEUR, *C. r.* **125**, 872). — Thymochinon geht im Licht in Dithymochinon (S. 663) über (LIEBERMANN, *B.* **10**, 2177; LIE., IL., *B.* **18**, 3195). Oxydiert Alkohol im Lichte unter Übergang in Thymohydrochinon (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 96; *B.* **34**, 1535). Geht bei der direkten Hydrierung durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° glatt in Thymohydrochinon über (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **146**, 458; *A. ch.* [8] **16**, 88). Reduktion zu Thymohydrochinon durch freies Hydroxylamin s. u. Wird auch von SO_2 in wäßr. Suspension zu Thymohydrochinon reduziert, wobei als Zwischenprodukt die Verbindung von Thymochinon mit Thymohydrochinon auftritt (LALLEMAND, CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 54). Gibt beim Erwärmen mit einer konz. Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium das Kaliumsalz der Hydrothymochinonsulfonsäure (Syst. No. 1563) (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 478). Durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung und Destillation des Reaktionsproduktes wird ein Gemisch von Chlor- und Dichlorthymochinon erhalten (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 582). Thymochinon reagiert beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Brom und Wasser unter Bildung von 3-Brom-thymochinon und 3.6-Dibromthymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 55). Thymochinon gibt mit salzsaurem Hydroxylamin beim Erwärmen in alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure Thymochinonoxim-(1), während es durch freies Hydroxylamin zu Thymohydrochinon reduziert wird (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2061). Liefert beim Eintragen in bei 0° gesättigte Salzsäure unter

Kühlung 6-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (SCHNITER, *B.* **20**, 1317). Gibt beim Erhitzen mit 2 Tln. Acetylchlorid im Druckrohr auf 100° das Diacetat des 6-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (SCHULZ, *B.* **15**, 657). Beim Schütteln von Thymochinon mit einer wäßr. Lösung von Benzolsulfinsäure entsteht Phenyl-[3.6-dioxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 1127) (HINSBERG, *B.* **28**, 1315). Thymochinon gibt mit salzsaurem o-Nitro-phenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung 2'-Nitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol (BORSCHE, *A.* **357**, 178). — Man erkennt das Thymochinon am besten durch Darstellung seiner Verbindung mit Thymohydrochinon (LIEBERMANN, *B.* **18**, 3196 Anm. 1).

Verbindung von Thymochinon mit Phenol, Phenothymochinon $C_{22}H_{24}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + 2C_6H_6O$. *B.* Man vermischt die äther. Lösungen von 2 Mol.-Gew. Phenol und 1 Mol.-Gew. Thymochinon (BILTRIS, *C.* **1898 I**, 887). — Roter Sirup, der unter 0° erstarrt.

Verbindung von Thymochinon mit Hydrochinon $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Beim Verdunsten einer äther. Lösung von 1,7 g Thymochinon und 1 g Hydrochinon (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 20). — Dunkelbraune cantharidenglänzende Prismen (aus Äther). F: 136—137° (J., O.), 138° (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 552). — Wird durch Chloroform, Benzol oder Ligroin in seine Komponenten gespalten (J., O.).

Verbindung von Thymochinon mit Thymohydrochinon $C_{20}H_{26}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{14}O_2$. *B.* Aus Thymochinon in wäßr. Suspension mit SO_2 (LALLEMAND, *J.* **1854**, 593; *A.* **101**, 121; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 54). Bei der Oxydation von Thymohydrochinon mit $FeCl_3$, verd. Salpetersäure, Chlorwasser (L.). Aus Thymochinon und Hydrothymochinon in Alkohol (LA.; C.). — Schwarze Krystallnadeln. Dissoziiert beim Lösen in Benzol (LIEBERMANN, *B.* **18**, 3196 Anm. 1).

Dithymochinon $C_{20}H_{24}O_4 = OC\langle{}^{CH:C[CH(CH_3)_2]}_{C(CH_3)=\!=\!=CH}\rangle C\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{C[CH(CH_3)_2]:CH}_{CH=\!=\!=C(CH_3)}\rangle CO$ (?) (LAGODZINSKI, MATEESCU, *B.* **27**, 960). *B.* Beim längeren Stehen von Thymochinon in dünner Schicht am Licht (LIEBERMANN, *B.* **10**, 2177). — *Darst.* Man gießt die absol.-äther. Lösung von je 1½—2 g Thymochinon in Kolben von 3—4 Liter Inhalt, schwenkt um, so daß sich das Thymochinon an der Innenwand des Kolbens gleichmäßig abscheidet, läßt am Licht stehen und wäscht das Reaktionsprodukt mit absol. Äther (LI., ILJINSKI, *B.* **18**, 3195). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201° (LI.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (LI.). Sublimiert in kleinen Mengen unzersetzt, wandelt sich bei der Destillation größerer Mengen in Thymochinon um (LI.; LI., I.). Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in absol. Äther (LI.). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure; wird von rauchender Salpetersäure gelöst und selbst bei kurzem Kochen nicht angegriffen (LI.). Wird von Schwefligsäurelösung bei 180° nicht verändert (LI.). — Gibt bei der Destillation über Zinkstaub (LI., I.), beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor, beim Kochen mit alkoh. Salzsäure und Zinkstaub (LI.), bei Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Ammoniak, alkoh. Schwefelammonlösung (LI., I.) Thymohydrochinon. Brom wirkt in wäßr. oder essigsaurer Lösung, selbst bei längerem Erhitzen, nur wenig ein (LI.). Liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in 80%igem Alkohol ein Dioxim (s. u.) (LI., I.). Gibt in 78%igem Alkohol mit salzsaurem Phenylhydrazin unter gleichzeitiger Bildung von Thymohydrochinon ein Bis-phenylhydrazon (s. u.) (LI., I.); daneben entsteht 4-Benzolazo-thymol (OH = 1) (Syst. No. 2115) (LA., M.).

Dioxim des Dithymochinons („Bis-thymochinonmonoxim") $C_{20}H_{26}O_4N_2$. *B.* Man kocht 2—3 Stdn. 10 g Dithymochinon mit 300 ccm 80%igem Alkohol und 10 g salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, ILJINSKI, *B.* **18**, 3198). — Krystallpulver. Schwärzt sich bei 240° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und in kalter rauchender Salzsäure. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 4-Amino-thymol (OH = 1) reduziert. Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure teilweise in Dithymochinon und Hydroxylamin.

Verbindung $C_{20}H_{28}O_4N_4$ („Bis-thymochinondioxim"). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. „Bis-thymochinonmonoxim" (s. o.) mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin, ½ Tl. Soda und 10 Tln. absol. Alkohol im Rohr auf 145° (LIEBERMANN, ILJINSKI, *B.* **18**, 3200). — Weißes Pulver. Schmilzt gegen 290° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Aceton. Löst sich in Kalilauge schwerer, aber in Salzsäure leichter als Bis-thymochinonmonoxim. Wird von Zinn und Salzsäure zu 2.5-Diamino-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Syst. No. 1780) reduziert.

Bis-phenylhydrazon des Dithymochinons („Bis-thymochinonmonophenylhydrazon") $C_{32}H_{36}O_2N_4$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von gleichen Teilen Dithymochinon und salzsaurem Phenylhydrazin in 78%igem Alkohol (L., I., *B.* **18**, 3197). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 243°, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 249°. Löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Benzol und in verd. Alkalien.

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1), Thymochinon-chlorimid-(1) $C_{10}H_{12}ONCl = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:NCl$. *B.* Durch Eintröpfeln einer Chlorkalklösung

in eine kaltgesättigte angesäuerte Lösung von salzsaurem 4-Amino-thymol; man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis das gefällte Öl und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Äther aus und reinigt das Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 169). — Durchdringend chinonartig riechendes Öl, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt. Verpufft bei 160—170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. — Wird von wäßr. schwefliger Säure zu Thymohydrochinon reduziert, während mit konz. Natriumdisulfitlösung 4-Amino-thymol-sulfonsäure-(2 oder 5) (OH:CH_3 = 1 : 3) (Syst. No. 1926) und ein bei 169—170° schmelzender Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (D: 1,08) erhält man 4-Amino-thymol und Thymohydrochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° unverändert; mit 98%igem Alkohol oder mit Eisessig entsteht aber bei dieser Temperatur Thymochinon. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in salzsaures 2-Chlor-4-amino-thymol (Syst. No. 1855), 3.6-Dichlor-thymochinon und andere Produkte. Ebenso entstehen beim Erwärmen mit mäßig starker Bromwasserstoffsäure bromwasserstoffsaures 2-Brom-4-amino-thymol, 3.6-Dibrom-thymochinon und andere Produkte.

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4), Thymochinon-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitroso-carvacrol** $C_{10}H_{13}O_2N$ = O: $C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]$:N·OH bezw. HO·$C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]$·NO. *B.* Durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zu einer sehr verd. Lösung von Carvacrol, KNO_2 und KOH in Wasser (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **8**, 501; *J.* **1878**, 587). — *Darst.* In eine eiskalte Lösung von 50 g Carvacrol in alkoh. Natronlauge, dargestellt durch Lösen von 15 g NaOH in wenig Alkohol, tröpfelt man 35 g Isoamylnitrit und verdunstet den Alkohol an der Luft (MAZZARA, PLANCHER, *G.* **21** II, 155). Durch Einw. von konz. Natriumnitritlösung auf die Lösung von 1 Tl. Carvacrol in 4 Tln. bei 0° gesättigter alkoh. Salzsäure unter Kühlung (KLAGES, *B.* **32**, 1518). — Gelbliche Prismen (aus Benzol); Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (PA., C.). — Gibt mit alkal. Kaliumferricyanidlösung 4-Nitro-carvacrol (OH:CH_3 = 1:2) (PA., C.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-carvacrol (PA., C.). Wird in Benzollösung durch Phenylhydrazin zu 4-Amino-carvacrol reduziert (PL., *G.* **25** II, 391).

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), Thymochinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Nitroso-thymol** $C_{10}H_{13}O_2N$ = O: $C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]$:N·OH bezw. HO·$C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]$·NO. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von Thymochinon in der 20—30-fachen Menge Alkohol mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz einiger Tropfen verd. Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2061). — *Darst.* Man löst 40 g Thymol in 27 g verd. Kalilauge, fügt die Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 18—20 Litern Wasser hinzu und läßt eine Mischung von 60 g konz. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser zufließen; den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag krystallisiert man aus Benzol um, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Wasser aus (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1500). Besser reinigt man das Rohprodukt, indem man es vor dem Umkrystallisieren aus Benzol mit Ligroin schüttelt (LIEBERMANN, *B.* **10**, 78 Anm.). Man versetzt die Lösung von 25 g $NaNO_2$ in 9 Liter H_2O mit einer Mischung von 75 g konz. Schwefelsäure und 1 Liter H_2O und fügt dann die Lösung von 50 g Thymol und 35 g KOH in $1/2$ Liter Wasser hinzu (L., ILJINSKI, *B.* **18**, 3194). Man löst 10 g Thymol in 30 g bei 0° gesättigter alkoh. Salzsäure und versetzt mit einer konz. Lösung von 5 g $NaNO_2$ in Wasser (KLAGES, *B.* **32**, 1518). — Nadeln (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (PANEBIANCO, *Z. Kr.* **6**, 535; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 690). Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter geringer Zersetzung bei 155—156°, bei raschem Erhitzen bei 160—162° (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1500; L., *B.* **10**, 78; WIDMAN, *B.* **15**, 171 Anm. 1). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (R. SCHIFF). Löslich in Alkalien mit rotgelber Farbe; die Lösungen werden durch CO_2 zerlegt (R. SCHIFF). Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser unzersetzt aus der Lösung wieder ausgefällt (R. SCHIFF). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1334,3 Cal., bei konstantem Druck: 1335,3 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 516; *A. ch.* [7] **21**, 537). — Wird von alkal. Kaliumferricyanidlösung zu 4-Nitrothymol (Bd. VI, S. 542) oxydiert (R. SCHIFF). Liefert mit konz. Salpetersäure 2.4-Dinitrothymol (Bd. VI, S. 543) (R. SCHIFF; L., *B.* **10**, 78). Wird auch von N_2O_4 in Äther in 2.4-Dinitro-thymol übergeführt (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **28** I, 308). Leitet man nitrose Gase (aus As_2O_3 + HNO_3) in die mit Eis und Kochsalz gekühlte äther. Lösung des Thymochinon-oxims-(1) und verjagt den Äther durch einen Luftstrom, so entsteht in heftiger Reaktion 2.4-Dinitrothymol (R. SCHIFF). Fügt man aber zu der zur Entwicklung der nitrosen Gase dienenden Salpetersäure etwas Salzsäure hinzu, so entsteht 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzoldiazoniumchlorid-(6) (R. SCHIFF). Thymochinon-oxim-(1) gibt mit Zinn und Salzsäure 4-Aminothymol (OH:CH_3 = 1:3) (R. SCHIFF; L., *B.* **10**, 77; ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 168). 4-Aminothymol entsteht ferner durch Behandlung der ammoniakalischen Lösung des Thymochinonoxims-(1) mit Schwefelwasserstoff (L., J.), sowie beim Erwärmen des Thymochinon-oxims-(1)

in Benzollösung mit Phenylhydrazin (PLANCHER, *G.* **25** II, 385). Thymochinon-oxim-(1) addiert Chlor in Chloroformlösung nicht, wird vielmehr sogleich substituiert (O.-T., *G.* **27** II, 580). Wird durch kalte rauchende Salzsäure in 3.6-Dichlor-thymochinon und 2-Chlor-4-amino-thymol (Syst. No. 1855) übergeführt (SUTKOWSKI, *B.* **19**, 2315). Gibt mit salzsaurem o-Nitro-phenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung das Thymochinon-oxim-(1)-[o-nitro-phenylhydrazon]-(4) (Syst. No. 2188) (BORSCHE, *A.* **357**, 187). Liefert mit N-Phenyl-carbamidsäure-hydrazid oder Hippursäurehydrazid die entsprechenden Thymochinon-oxim-(1)-hydrazone-(4) (B., KÜHL, *A.* **343**, 178).

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-dioxim, Thymochinondioxim $C_{10}H_{14}O_2N_2$ = $HO \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot OH$. *B.* Man kocht eine gesättigte alkoh. Lösung von Thymochinon-oxim-(1) (S. 664) mit dem Doppelten der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins, wobei man die freiwerdende Salzsäure mit Soda von Zeit zu Zeit teilweise abstumpft (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 3558). Aus Thymochinon-oxim-(4) (S. 664) mit salzsaurem Hydroxylamin, in alkoh. Lösung in der Wärme (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 534). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich über 200° und zersetzt sich bei 235° (K., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, kaltem Eisessig, Benzol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig (K., M.). Löst sich leicht in Ätzalkalien und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt; löst sich leicht in konz. Salzsäure und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt (K., M.). — Wird von alkal. Kaliumferricyanidlösung zu „2.5-Dinitroso-1-methyl-4-isopropyl-benzol" (s. u.) oxydiert (K., M.). Liefert mit N_2O_4 sowie mit nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) in Äther unter intermediärer Bildung von Nitroso-cymoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193a) 2.5-Dinitro-cymol (Bd. V, S. 425) (O.-T.). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 2.5-Diamino-cymol reduziert (K., M.).

„2.5-Dinitroso-1-methyl-4-isopropyl-benzol", „p-Dinitrosocymol" $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $O \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot O$ (?). *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von Thymochinondioxim mit einem geringen Überschuß von Kaliumferricyanid, gelöst in verd. Natronlauge (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 3560). — Grünlichgelber flockiger Niederschlag von charakteristischem, an Jod und Thymochinon erinnerndem Geruch (K., M.). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 72°, erstarrt dann und schmilzt nunmehr bei 130° unter Zersetzung (K., M.). Mit Wasserdämpfen flüchtig unter weitgehender Zersetzung (K., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig mit intensiv grünlichgelber Farbe (K., M.). — Wird von heißer Salpetersäure (D: 1,35) zu 2.5-Dinitro-cymol (Bd. V, S. 425) oxydiert (K., M.). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus $N_2O_3 + HNO_3$) oder N_2O_4 in Äther entsteht das Nitroso-cymoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2193a) (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 537).

Thymochinondioxim-monoacetat $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $HO \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der nadelförmigen Modifikation des Thymochinondioximdiacetats (s. u.) durch Jod in Alkohol (BÖHM, *B.* **28**, 1547) oder durch Erhitzen auf 150° (B.). — Kryställchen (aus Ligroin).

Thymochinondioxim-diacetat $C_{14}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2](:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$.

a) Nadelförmige Modifikation. *B.* Beim Erwärmen von Thymochinondioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BÖHM, *B.* **28**, 1547). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110°. — Geht beim Erwärmen mit Ligroin teilweise, glatt bei Zusatz von etwas Jod in die blättchenförmige Modifikation (s. u.) über. Wird durch Jod in alkoh. Lösung zu Thymochinondioxim-monoacetat (s. o.) verseift.

b) Blättchenförmige Modifikation. *B.* Beim Erwärmen der nadelförmigen Modifikation mit Ligroin und etwas Jod (BÖHM, *B.* **28**, 1547). — Blättchen (aus Ligroin). F: 110°.

2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-semicarbazon-(4), Thymochinon-oxim-(1)-semicarbazon-(4) $C_{11}H_{16}O_2N_3$ = $HO \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Thymochinon-oxim-(1) (S. 664) beim Erwärmen mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (BORSCHE, RECLAIRE, *B.* **40**, 3811). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 221—222°.

3-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 99) als 6-Chlor-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2Cl$ = $O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Durch Destillation von 6-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol mit Eisenchloridlösung (SCHNITER, *B.* **20**, 1317). Aus Dichlorthymol, erhalten durch Chlorierung von Thymol in Eisessig, durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 99). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75; *A.* **310**, 99; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 688). F: 39—40°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Ligroin (KE., KR.).

3-Chlor-thymochinon-chlorimid-(1) $C_{10}H_{11}ONCl_2$ = $O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2]:NCl$. *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von 2-Chlor-4-amino-thymol ($OH:CH_3 = 1:3$)

mit Chlorkalklösung (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 186). — Ölig. — Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 2-Chlor-4-amino-thymol, 3.6-Dichlor-thymochinon und etwas Chlor-thymochinon.

3-Chlor-thymochinon-oxim-(1) bezw. **2-Chlor-6-nitroso-3-oxy-1-methyl-4-iso-propyl-benzol, 2-Chlor-4-nitroso-thymol** $C_{10}H_{12}O_2NCl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:N·OH bezw. HO·C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]·NO. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 3-Chlor-thymochinon in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 101). Durch Chlorierung von Thymo-chinon-oxim-(1) in Chloroform (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **27** II, 581. — Gelbe Prismen oder Blätter (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75; *A.* **310**, 101; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 692). Zersetzt sich bei 152° (KE., KR.), 162—163° (O.-T.). — Wird in fein verteiltem Zustande durch verd. kalte Salpetersäure (D: 1,2) zu 2-Chlor-4-nitro-thymol (Bd. VI, S. 542) oxydiert (KE., SCHÖN, *A.* **310**, 106).

3-Chlor-thymochinon-oxim-(1)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NCl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:N·O·CO·CH_3. *B.* Aus 3-Chlor-thymochinon-oxim-(1) durch $^1/_4$-stdg. Erwärmen mit 3—4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 102). — Citronengelbe Prismen (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 77; *A.* **310**, 103; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 694). F: 76—77° (KE., KR.).

6-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 90) als 3-Chlor-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2Cl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:O. *B.* Aus Dichlorcarvacrol, erhalten aus Carvacrol durch Chlorieren in Eisessig, durch Natriumdichromat und Eisessig (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 90). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf die Nitrosite des l-α-Phellandrens (Bd. V, S. 131), neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 27). — Gelbe, blättrige Krystalle (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 80; *A.* **310**, 91; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 687). F: 41—42°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in sämtlichen organischen Lösungsmitteln (KE., KR.).

6-Chlor-thymochinon-oxim-(4) bezw. **3-Chlor-5-nitroso-2-oxy-1-methyl-4-iso-propyl-benzol, 6-Chlor-4-nitroso-carvacrol** $C_{10}H_{12}O_2NCl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:N·OH bezw. HO·C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]·NO. *B.* Man kocht 6-Chlor-thymochinon in alkoh. Lösung mit dem Doppelten bis Dreifachen der theoretischen Menge von salzsaurem Hydroxyl-amin, wobei man die freiwerdende Säure mit Soda von Zeit zu Zeit teilweise abstumpft (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 95). Aus Thymochinon-oxim-(4) und Chlor in Chloroform-lösung (OLIVERI-TORTORICI, *B.* **27** II, 582). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75; *A.* **310**, 95; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 690). Zersetzt sich bei 158° (KE., KR.), 157—158° (O.-T.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petrol-äther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und verd. Laugen (KE., KR.). — Wird in alkoh. Lösung durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu 6-Chlor-4-amino-carvacrol reduziert (KE., SCHÖN, *A.* **310**, 108).

6-Chlor-thymochinon-oxim-(4)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NCl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:N·O·CO·CH_3. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Erwärmen des 6-Chlor-thymochinon-oxims-(4) mit 3—4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 97). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus heißem Ligroin). F: 81—82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Ligroin.

6-Chlor-thymochinon-monosemicarbazon $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl$ = O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:N·NH·CO·NH_2. *B.* Aus 6-Chlor-thymochinon (s. o.) in üblicher Weise (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 27). — F: 232°.

3.6-Dichlor-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ = O:C_6Cl_2(CH_3)[CH(CH_3)$_2$]:O. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-thymochinon-chlorimid-(1) (S. 665) mit konz. Salzsäure, neben 2-Chlor-4-amino-thymol (OH = 1, CH_3 = 3) und etwas Chlorthymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 176). Neben 2-Chlor-4-amino-thymol beim Stehen von Thymochinon-oxim-(1) mit rauchender Salzsäure (SUTKOWSKI, *B.* **19**, 2315). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf die Nitrosite des l-α-Phellandrens (Bd. V, S. 131), neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 26). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 105° (S.), 99° (A.; W., BE.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (A.). Absorp-tionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 627. — Wird durch schweflige Säure nicht reduziert (A.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Chlor-2.5-dioxy-1-methyl-4-iso-propyl-benzol, dann Thymohydrochinon (W., BE.; vgl. A., *J. pr.* [2] **23**, 178). Setzt sich mit p-Toluidin in alkoh. Lösung zu 3.6-Dichlor-5-p-toluidino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) um (BÖTERS, *B.* **35**, 1505).

3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Brom-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 100) als 6-Brom-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2Br$ =

$O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-thymol (Bd. VI, S. 541) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (KEHRMANN, *B.* **22**, 3264; CLAUS, KRAUSE, *J. pr.* [2] **43**, 348). Aus 6-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol durch Oxydation mit $FeCl_3$ (SCHNITER, *B.* **20**, 1318; vgl. KE.). Aus Thymochinon beim Erwärmen mit Brom und Wasser auf dem Wasserbade, neben 3.6-Dibrom-thymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 55). Aus 2-Brom-4-amino-thymol ($OH:CH_3 = 1:3$) durch Oxydation seines salzsauren Salzes mit salpetriger Säure (MAZZARA, DISCALZO, *G.* **16**, 197) oder seines Zinndoppelsalzes mit salpetriger Säure, $FeCl_3$ oder CrO_3 (KE., *B.* **22**, 3267). Aus 2-Brom-thymol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1552) durch Oxydation mit CrO_3 (KE.; CL., KRA.). — Orangegelbe Prismen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 619; *A.* **310**, 100; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 689). F: 48° (M., DI.), 47—48° (KE.), 46—47° (KE., KRÜGER, *A.* **310**, 100). — Gibt mit SO_2 6-Brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (M., DI.). Gibt mit Kalilauge 3-Oxy-thymochinon (Syst. No. 775) (CA.).

3-Brom-thymochinon-oxim-(1) bezw. **2-Brom-6-nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Brom-4-nitroso-thymol** $C_{10}H_{12}O_2NBr = O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot NO$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von 3-Brom-thymochinon (s. o.) mit einem deutlichen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (KEHRMANN, *B.* **22**, 3266). Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Thymochinon-oxim-(1) (S. 664) (MAZZARA, DISCALZO, *G.* **16**, 196). — Citronengelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 619; *A.* **310**, 101; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 693). Zersetzt sich bei 148—152° (K.). Schmilzt unter Zersetzung gegen 135° (M., D.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (KE.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid 2-Brom-4-nitro-thymol (Bd. VI, S. 542) (M., D.). Wird auch durch verd. kalte Salpetersäure (D: 1,1) in fein verteiltem Zustande zu 2-Brom-4-nitro-thymol oxydiert (KE., SCHÖN, *A.* **310**, 107). Gibt bei kurzem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) 2.4-Dinitro-thymol (Bd. VI, S. 543) (KE.). Wird von Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (M., D.), oder von Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KE.) zu 2-Brom-4-amino-thymol ($OH:CH_3 = 1:3$) reduziert.

3-Brom-thymochinon-oxim-(1)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NBr = O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-thymochinon-oxim-(1) (s. o.) mit 3—4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* **22**, 3266; KE., KRÜGER, *A.* **310**, 102). — Goldgelbe Prismen (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 620; *A.* **310**, 103; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 694). F: 71—72° (KE., KR.). Leicht löslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln (KE.).

6-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 6-Brom-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 92) als 3-Brom-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2Br = O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus Dibromcarvacrol (erhalten durch Einw. der theoretischen Menge Brom auf Carvacrol in Eisessiglösung, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (KEHRMANN, KRÜGER, *A.* **310**, 92). Aus 6-Brom-carvacrol-sulfonsäure-(4) ($OH:CH_3 = 1:2$) in verd. Schwefelsäure mit Chromsäurelösung (KE., *B.* **22**, 3268). Aus 6-Brom-4-amino-carvacrol durch Oxydation (KE.). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 79; *A.* **310**, 92; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 687). F: 53—54° (KE., KR.). Sublimierbar; leicht flüchtig mit Wasserdampf (KE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (KE.).

6-Brom-thymochinon-oxim-(4) bezw. **3-Brom-5-nitroso-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Brom-4-nitroso-carvacrol** $C_{10}H_{12}O_2NBr = O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot NO$. *B.* Aus 6-Brom-thymochinon (s. o.), analog dem 6-Chlor-thymochinon-oxim-(4) (S. 666) (KE., *B.* **22**, 3269; KE., KR., *A.* **310**, 94). Beim allmählichen Versetzen von 10 g Thymochinon-oxim-(4) in 100 g Eisessig mit 8,2 g Brom in 40 g Eisessig bei 0° (MAZZARA, *G.* **19**, 337). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 79; *A.* **310**, 95; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 691). Zersetzt sich bei 157—158° (KE., KR.); schmilzt bei 166—168° (M.). — Geht durch Reduktion in alkoh. Lösung mittels salzsaurer Zinnchlorürlösung in 6-Brom-4-amino-carvacrol ($OH:CH_3 = 1:2$) über (KE., SCHÖN, *A.* **310**, 110).

6-Brom-thymochinon-oxim-(4)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NBr = O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei Erwärmen von 6-Brom-thymochinon-oxim-(4) (s. o.) mit 3—4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, SCHÖN, *A.* **310**, 97). — Goldgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin.

3-Chlor-6-brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-6-brom-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2ClBr = O:C_6ClBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol mit Eisenchloridlösung (SCHNITER, *B.* **20**, 1318). Aus 3-Chlor-thymochinon (S. 665) durch Bromierung (SCH.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F:

87°. — Wird von Hydroxylaminlösung (aber nicht von SO_2) zu 6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol reduziert.

3.6-Dibrom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibrom-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus Thymochinon beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Brom unter Zusatz von Wasser im Wasserbade, neben 3-Brom-thymochinon (S. 666) (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 55). Aus Thymochinon-chlorimid-(1) (S. **663**) mit mäßig konz. Bromwasserstoffsäure, neben 2-Brom-4-amino-thymol ($OH:CH_3 = 1:3$) (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 182). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 73,5° (C.). Absorptionsspektrum: STEWART, BALY, *Soc.* **89**, 628. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thymohydrochinon reduziert (C.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von 3.6-Dioxy-thymochinon (Syst. No. 798) (C.). Liefert bei Einw. von Natriummalonester in absol. Alkohol 6-Brom-thymochinon-malonsäure-(3)-diäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\text{———}CO}{CO\cdot C[CH(CH_3)_2]}}{>}CBr$ (Syst. No. 1355) (HOFFMANN, *B.* **34**, 1358). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Methylamin in methylalkoholischer Lösung 3.6-Bis-methylamino-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4) (BÖTERS, *B.* **35**, 1507). Wird beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung in 3.6-Dibrom-5-anilino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) übergeführt; analoge Verbindungen entstehen mit p-Toluidin (H.), m-Toluidin und Anisidin (B.); dagegen wird mit o-Toluidin 6-Brom-3.5-di-o-toluidino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) erhalten (B.).

3-Jod-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Jod-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 100) als 6-Jod-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2I = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Aus 2-Jod-thymol-sulfonsäure-(4) ($OH:CH_3 = 1:3$) durch Oxydation eines ihrer Salze, gelöst in verd. Schwefelsäure, mit verd. Chromsäurelösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 394). — Gelbrote Prismen (aus 95%igem Alkohol); granatrote Krystalle (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 618; *A.* **310**, 100; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 689). F: 61—62° (KE., KRÜGER, *A.* **310**, 100). Mit Wasserdampf nicht sehr leicht flüchtig (KE.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (KE.).

3-Jod-thymochinon-oxim-(1) bezw. **2-Jod-6-nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Jod-4-nitroso-thymol** $C_{10}H_{12}O_2NI = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot NO$. *B.* Aus 3-Jod-thymochinon (s. o.) bei 2-stdg. Kochen einer Lösung in 75%igem Alkohol mit stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 395). — Goldgelbe Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 75; *A.* **310**, 102). Schmilzt und zersetzt sich, rasch erhitzt, bei ca. 130°; leicht löslich in Alkohol und Äther (KE.). — Wird von Salpetersäure zu 2.4-Dinitro-thymol (Bd. VI, S. 543) oxydiert (KE.). Wird von Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure zu einer Base (2-Jod-4-amino-thymol) reduziert, die bei der Oxydation ihres Zinndoppelsalzes mit Chromsäure wieder 3-Jod-thymochinon liefert (KE.).

3-Jod-thymochinon-oxim-(1)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NI = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Jod-thymochinon-oxim-(1) (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 396; KE., KRÜGER, *A.* **310**, 102). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); orangegelbe Prismen (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (DUPARC, STROESCO, *Z. Kr.* **27**, 618; *A.* **310**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 695). F: 67—68° (KE., KR.).

6-Jod-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 6-Jod-thymochinon [von KEHRMANN, KRÜGER (*A.* **310**, 93) als 3-Jod-thymochinon bezeichnet] $C_{10}H_{11}O_2I = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$. *B.* Man jodiert das Kaliumsalz der Carvacrol-sulfonsäure-4 ($OH:CH_3 = 1:2$) (3 Mol.-Gew.) in verd.-schwefelsaurer Lösung mit einem Gemisch von KI (2 Mol.-Gew.) und KIO_3 (1 Mol.-Gew.) und oxydiert die Lösung der 6-Jod-carvacrol-sulfonsäure-(4) mittels schwefelsaurer Chromatlösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 188; KE., KRÜGER, *A.* **310**, 93). — Granatrote Tafeln (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.*, **30**, 75; *A.* **310**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 688). F: 64—65° (KE., KR.). Mit Wasserdampf leichter flüchtig als 3-Jod-thymochinon (KE.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin und Benzol (KE., KR.).

6-Jod-thymochinon-oxim-(4) bezw. **3-Jod-5-nitroso-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 6-Jod-4-nitroso-carvacrol** $C_{10}H_{12}O_2NI = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot NO$. *B.* Aus 6-Jod-thymochinon (s. o.) analog dem 6-Chlor-thymochinon-oxim-(4) (S. 666) (KE., KR., *A.* **310**, 96). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 78; *A.* **310**, 96; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 692). Zersetzt sich bei 141—142° (KE., KR.).

6-Jod-thymochinon-oxim-(4)-acetat $C_{12}H_{14}O_3NI = O:C_6HI(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Jod-thymochinon-oxim-(4) durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit 3—4 Mol.-Gew.

Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat (KE., KR., *A.* **310**, 97). — Orangerote Prismen (aus Ligroin). Rhombisch (STROESCO, *Z. Kr.* **30**, 78). F: 99—100°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin (KE., KR.).

6. Derivat eines ***Methyl-isopropyl-benzochinons mit unbekannter Stellung der Seitengruppen*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$.

Methyl-isopropyl-benzochinon-monoxim bezw. **x-Nitroso-3-oxy-1-methyl-x-isopropyl-benzol, x-Nitroso-3-methyl-x-isopropyl-phenol** $C_{10}H_{13}O_2N = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot NO$. *B.* Man löst 15 g 3-Methyl-x-isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 544) und 60 g KNO_2 in 3 Liter Wasser und setzt unter Abkühlung auf 0° ein Gemisch aus 60 g Eisessig und 360 g Wasser hinzu (MAZZARA, *G.* **12**, 507). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol. Sehr unbeständig.

7. ***1.2.4.5-Tetramethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.3.5.6-Tetramethyl-benzochinon-(1.4), Durochinon*** $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6(CH_3)_4:O$. *B.* Entsteht neben Angelicasäure (Bd. II, S. 428) und α-Äthyl-acrylsäure bei 12-stdg. Erwärmen von 20 g 3.3-Dichlor-pentanon-(2) mit 2 Mol.-Gew. 10%iger Kaliumcarbonatlösung (FAWORSKI, Ж. **26**, 564; *J. pr.* [2] **51**, 538). Beim Erwärmen von Acetylpropionyl $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_2H_5$ mit verd. Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1420). Aus 3-Amino-durol durch Oxydation mit $FeCl_3$, Chromsäure (Dichromatmischung) oder Chlorsäure (Salzsäure + $KClO_3$ + Ammoniumvanadat) (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4161). Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem 3.6-Diamino-durol mit viel Eisenchlorid (NEF, *B.* **18**, 2807; *A.* **237**, 5). Aus eso-Diamino-durol in alkal. Flüssigkeit durch den Luftsauerstoff (W., K.). — *Darst.* Man leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade und unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 5 cm Höhe 10 Stdn. Methylchlorid durch 300 g, mit 60 g $AlCl_3$ versetztes Pseudocumol, versetzt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Das erhaltene Durol wird fraktioniert; den bei 180—200° siedenden Anteil (je 50 g) trägt man allmählich unter jeweiliger Kühlung in 600 g Salpetersäure (D: 1,52) ein und gießt das Produkt nach mehreren Stdn. in Wasser. Man trägt dann je 50 g des ausgeschiedenen eso-Dinitro-durols in die mit 200 ccm Alkohol versetzte Lösung von 450 g krystallisiertem Zinnchlorür in 500 ccm Salzsäure (D: 1,19) ein und erwärmt zuletzt längere Zeit auf dem Wasserbade. Man zersetzt das ausgeschiedene und abfiltrierte Zinndoppelsalz durch überschüssige Natronlauge, nimmt das eso-Diamino-durol mit Äther auf, schüttelt den äther. Auszug mit Salzsäure aus und oxydiert die vom Äther durch Erwärmen befreite salzsaure Lösung durch Ferrichlorid. Dem nach einiger Zeit abfiltrierten und getrockneten Niederschlag wird das Durochinon mit Äther entzogen. Ausbeute ca. 30 g (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2172). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin) von schwachem Chinongeruch (N.). F: 111° (N.). Sublimiert schon bei Wasserbadtemperatur in gelben Nadeln (N.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (N.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, leicht in heißem, schwer in kaltem Ligroin (N.). — Durochinon löst sich in konz. Salpetersäure und wird von ihr auch bei langem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht angegriffen (N.). Bei der Destillation von Durochinon über erhitzten Zinkstaub entsteht Durenol (Bd. VI, S. 547) (OTTE, v. P., *B.* **22**, 2116 Anm.). Durochinon wird von Zinkstaub und Eisessig (N.), sowie von Zinkstaub und Natronlauge (N.; v. P.) zu Durohydrochinon reduziert. Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 220° Durohydrochinon (R., H., *B.* **29**, 2174). Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin Durohydrochinon (Bd. VI, S. 948) (v. P.; OTTE, v. P.). Alkoh. Kalilauge erzeugt Didurochinon (R., H., *B.* **29**, 2176).

Didurochinon $C_{20}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup C(CH_3)\cdot CO \diagdown \\ \diagdown CO\cdot C(CH_3) \diagup\end{matrix}C\cdot CH_2\cdot (HO)C\begin{matrix}\diagup C(CH_3):C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown C(CH_3):C(CH_3) \diagup\end{matrix}CO$ s. Syst. No. 802.

8. ***Bicyclo-[0.4.4]-decen-(1(6))-dion-(3.9), 2.7-Dioxo-naphthalin-oktahydrid-(1.2.3.4.5.6.7.8), 2.7-Diketo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin***

$$C_{10}H_{12}O_2 = \begin{matrix} OC\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}.$$

1.1.3.3.4.5.6.6.8.8-Dekachlor-2.7-dioxo-naphthalin-oktahydrid-(1.2.3.4.5.6.7.8), 1.1.3.3.4.5.6.6.8.8-Dekachlor-2.7-diketo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-naphthalin $C_{10}H_2O_2Cl_{10}$

$$= \begin{matrix} OC\cdot CCl_2\cdot C\cdot CCl_2\cdot CO \\ | \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ Cl_2C\cdot CHCl\cdot C\cdot CHCl\cdot CCl_2 \end{matrix}.$$

B. Man leitet 2—3 Tage lang einen langsamen Strom von Chlor in eine Lösung von 1 Tl. 2.7-Dioxy-naphthalin in 10 Tln. Essigsäure und läßt die mit Chlor gesättigte Lösung im verschlossenen Gefäße ca. 8 Tage lang stehen (CLAUSIUS, *B.* **23**, 527).

— Krystalle (aus Äther + Benzin). Schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 200°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzin. — Wird in Eisessig von $SnCl_2$ zu 1.3.6.8-Tetrachlor-2.7-dioxy-naphthalin reduziert.

6. Formylcarvon(?) bezw. Oxymethylencarvon(?) $C_{11}H_{14}O_2$. *B.* Aus d-Carvon und Isoamylformiat, gelöst in Äther, und Natrium (WALLACH, *B.* **28**, 32; vgl. WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 330). — Flüssig. Kp_{12}: 132°. Leicht löslich in Alkalien. Äußerst unbeständig. Wird durch $FeCl_3$ tief violettrot gefärbt.

7. 1.4-Bis-dimethoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{20}O_2 = O:C_6H_2[C(CH_3)_3]_2:O$. *B.* Aus Hydrochinon und tert.-Butylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$ (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427). In geringer Menge durch Oxydation von 1.4-Di-tert.-butyl-benzol mittels CrO_3 und Eisessig, neben sehr wenig p-tert. Butyl-benzoesäure (BÖDTKER, *Bl.* [3] **31**, 969). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152,5° (B.), 150—151° (G.). Sublimiert bereits unterhalb 100°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol (G.).

2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)-monoxim bezw. 4-Nitroso-2.5-di-tert.-butyl-phenol $C_{14}H_{21}O_2N = O:C_6H_2[C(CH_3)_3]_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2[C(CH_3)_3]_2\cdot NO$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen der alkoh. Lösung des 2.5-Di-tert.-butyl-benzochinons-(1.4) mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (BÖDTKER, *Bl.* [3] **31**, 970). — Hellgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 209°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion nicht.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{22}O_2$.

1. ***α-[2.2.6-Trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-β.β-diacetyl-äthylen*** oder ***γ.ε-Dioxo-α-[2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(5)-yl]-α-hexylen*** oder ***α-[2.2.6-Trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-β.β-diacetyl-äthylen*** oder ***γ.ε-Dioxo-α-[2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-α-hexylen*** $C_{15}H_{22}O_2 = H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH\;:\;C(CH_3)}>CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ oder $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH\;:\;C(CH_3)}>CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ oder $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemisch dieser Formen, ***Acetyljonon*** $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* Aus Citryliden-acetylaceton (Acetylpseudojonon; Bd. I, S. 805) und Schwefelsäure (HAARMANN, REIMER, D. R. P. 126960; *C.* **1902** I, 77). — Gelbliches Öl von angenehmem Geruch. Kp_{25}: 170—177°; D^{18}: 1,03; Brechungsindex: etwa 1,521 (H. & R., D. R. P. 126960; *C.* **1902** I, 77). — Beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien entsteht wesentlich β-Jonon (S. 167) (H. & R., D. R. P. 133145; *C.* **1902** II, 490).

2. ***α-[2.2.6-Trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-β.β-diacetyl-äthylen*** oder ***γ.ε-Dioxo-α-[2.2.6-trimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-α-hexylen*** $C_{15}H_{22}O_2 =$ $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ oder $H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)}>C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder Gemisch beider, ***β-Acetyljonon.*** *B.* Aus β-Cyclocitral (S. 87) und Acetylaceton (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 133758; *C.* **1902** II, 613). — Kp_{20}: 165—175°, D^{20}: 1,00—1,05.

9. Di-tert.-amyl-benzochinon $C_{16}H_{24}O_2 = O:C_6H_2[C(CH_3)_2C_2H_5]_2:O$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 5 g Di-tert.-amyl-hydrochinon (Bd. VI, S. 952) in 50 g Alkohol mit 15 g trocknem $FeCl_3$ (KÖNIGS, MAI, *B.* **25**, 2653). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch SO_2 in wäßr. oder alkoh. Lösung nicht verändert, gibt aber beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Di-tert.-amyl-hydrochinon.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_6O_2$.

1. ***$1^1.1^2$-Dioxo-1-äthyl-benzol, Phenylglyoxal, Benzoylformaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHO$. *B.* Isonitroso-acetophenon (S. 671) scheidet beim Erwärmen mit einer konz. $NaHSO_3$-Lösung ein Salz aus, das beim Kochen mit der 10-fachen Menge 30%iger

Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzoylformaldehyd zerfällt (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2904). Durch Behandlung von Benzoylcarbinol mit 3 Mol.-Gew. Kupferacetat in wäßr. Lösung in der Kälte (NEF, *A.* **335**, 271). — *Darst.* Man schüttelt 30 g Isonitroso-acetophenon mit 120 g einer 35%igen Natriumdisulfitlösung [die kein überschüssiges SO_2 enthalten darf (vgl. PINNER, *B.* **35**, 4132; **38**, 1531)], verrührt nach dem Erkalten mit Alkohol und 1 ccm Eisessig zu einem dünnen Brei und saugt ab; man kocht je 30—40 g des Niederschlages mit der 11-fachen Menge 17%iger Schwefelsäure (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2557). — Aus der wäßr. Lösung des Benzoylformaldehyds krystallisiert ein Hydrat $C_8H_8O_2 + H_2O$ in glänzenden Nadeln (v. PE.), die bei 91° schmelzen (PI., FRANZ, *B.* **38**, 1532 Anm. 1). Das Hydrat ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in kaltem Wasser und Ligroin (v. PE.); 1 Tl. löst sich in ca. 35 Tln. Wasser von 20° (M., v. PE.). Durch Erhitzen des Hydrats über den Schmelzpunkt entsteht der wasserfreie Benzoylformaldehyd (v. PE.). Glasartig (M., v. PE.); tiefgelbes Öl (SMEDLEY, *Soc.* **95**, 218). Kp_{50}: 120° (SM.); Kp_{125}: 142° (v. PE.). Ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; die Dämpfe reizen heftig zum Niesen (M., v. P.). Refraktion und Dispersion in Chloroform: SM. — Durch Einw. von Kaliumcyanid auf Benzoylformaldehyd in alkoh. Lösung erfolgt Polymerisation zu Benzoylformoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 808) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **24**, 3034; *Öf. Sv.* **1893**, 31). Benzoylformaldehyd wird durch Alkalien, z. B. verd. Natronlauge (M., v. PE.; vgl. auch SÖ., *B.* **24**, 1385) oder Kalkmilch (EVANS, *Am.* **35**, 122) unter Wasseraufnahme in Mandelsäure umgelagert. Dieselbe Umwandlung läßt sich durch kurzes Kochen mit wäßr. Kupferacetatlösung oder Erhitzen mit Kupfersulfatlösung auf 130° bewerkstelligen (E., *Am.* **35**, 124; vgl. auch NEF). Benzoylformaldehyd reduziert FEHLINGsche Lösung nicht (v. PE.); vielmehr entsteht bei der Einw. von alkal. Kupferlösung oder alkal. Kaliumferricyanidlösung praktisch nur Mandelsäure (E., *Am.* **35**, 118). Ammoniakalische Silberlösung wird leicht reduziert (v. PE.). Bei der Oxydation mit frisch gefälltem Silberoxyd bei 70—100° oder in Gegenwart kaustischer Alkalien in der Kälte werden nur Benzoesäure und CO_2 gebildet (E., *Am.* **35**, 118, 131). Ebenso wirkt Quecksilberoxyd (E., *Am.* **35**, 118, 133). Bei der Einw. von wäßr. $KMnO_4$ in der Kälte bei Abwesenheit von Alkali entstehen nur Benzoesäure und CO_2, bei Gegenwart von Alkali werden annähernd gleiche Mengen Benzoylameisensäure einerseits und Benzoesäure und CO_2 andererseits gebildet (E., *Am.* **35**, 118, 128). Beim Erwärmen von Benzoylformaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Benzoylameisensäure (M., v. PE.). Chromsäuregemisch erzeugt in der Kälte Benzoesäure (E., *Am.* **35**, 134). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entstehen neben reichlichen Mengen harziger Produkte 5-Phenyl-2-benzoyl-glyoxalin (Syst. No. 3573) und 3-Oxy-2.5-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3573) (PI., F.; vgl. M., v. PE., *B.* **22**, 2559; PI., *B.* **35**, 4134). Beim Erwärmen mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N_3 =$

$$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot \underset{\displaystyle O \cdot N : C \cdot C_6H_5}{HC \text{———} C : N \cdot OH}$$

(Syst. No. 4298) (M., v. PE.; SCHOLL, *B.* **23**, 3580; SCH., BAUMANN, *B.* **30**, 1287, 1312), die DIELS, SASSE (*B.* **40**, 4053) für identisch mit dem Oxim des 4-Oxy-4-phenyl-6-benzoyl-1.2.5-oxdiazins $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C{<}^{N \cdot C(C_6H_5)(OH)}_{O \text{————} N}{>}CH$ (Syst. No. 4577) halten. Bei der Einw. von Ammoniak auf eine Lösung von Benzoylformaldehyd in 40%igem Formaldehyd entsteht 4-Phenyl-glyoxalin (Syst. No. 3481) (PI., *B.* **35**. 4135). Durch Behandlung von Benzoylformaldehyd mit Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung entsteht Benzoylformhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ (ANGELI, MARCHETTI. *R. A. L.* [5] **17** II, 364). Benzoylformaldehyd verbindet sich mit schwefelsaurem 3.4-Diaminotoluol in Gegenwart von Natriumacetat zu 6-Methyl-2-phenyl-chinoxalin (v. PE.; vgl. LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 171).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (s. u.) (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1384; vgl. S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). — Nadeln (aus Chloroform). F: 131° (S.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol (S.). — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht Isonitrosoacetophenon (S.). Bei der Einw. von verd. Natronlauge entsteht Mandelsäure (S.). Durch Behandeln mit Sodalösung (S.) oder in 50%igem Alkohol mit KCN (ABENIUS, S., *B.* **25**, 3470) erhält man Benzoylformoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoacetophenon und Acetylchlorid (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1383; vgl. S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). — Krystallmehl. F: 57° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, heißem Benzol, Petroläther. — Zerfließt an der Luft unter Zersetzung. Bei der Einw. von Wasser entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (s. o.).

1^1-Oxo-1^2-oximino-1-äthyl-benzol, Isonitroso-acetophenon, Phenylglyoxalaldoxim, Benzoylformaldoxim $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew.

Acetophenon 1–2 Tage in der Kälte mit 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit und der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 20 Tln. absol. Alkohol stehen (CLAISEN, *B.* **20**, 656; CL., MANASSE, *B.* **20**, 2194); das ausgeschiedene Natriumsalz wird bei 0° durch die theoretische Menge Essigsäure zerlegt und das freie Isonitrosoacetophenon aus wenig heißem Chloroform (oder Essigester) umkrystallisiert (CL., M.). — Tafeln (aus Chloroform), Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (LIWEH, *B.* **20**, 2194; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 564). F: 126—128° (CL., M.). Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (CL., M.). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe (CL., M.). — Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Benzoylcyanid, Benzoesäure und HCN (CL., M.). Zerfällt mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1382) in Benzoylcyanid und Wasser (CL., M.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Aminomethyl-phenyl-carbinol (KOLSHORN, *B.* **37**, 2482). Isonitrosoacetophenon gibt beim Einleiten von HCl in die absol.-äther. Lösung salzsaures 4-Oxy-4-phenyl-6-benzoyl-1.2.5-oxdiazin $C_6H_5\cdot CO\cdot C{<}{}^{N\cdot C(C_6H_5)(OH)}_{O\text{——————}N}{>}CH$ (Syst. No. 4577) (DIELS, SASSE, *B.* **40**, 4057). Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge entstehen Natriumcyanid und Natriumbenzoat (CL., M.). Beim Kochen von Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung bilden sich Phenylglyoxim und die Verbindung $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot HC\text{——}C:N\cdot OH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4298) (SCHOLL, *B.* **23**, 3580; **30**, 1287; SCH., BAUMANN, *B.* **30**, 1312), die DIELS, SASSE (*B.* **40**, 4053) für identisch mit dem Oxim des 4-Oxy-4-phenyl-6-benzoyl-1.2.5-oxdiazins halten. Beim Kochen von Isonitrosoacetophenon mit Natriumdisulfitlösung entsteht als Hauptprodukt eine Verbindung, die beim Kochen mit Schwefelsäure unter Bildung von Benzoylformaldehyd zerfällt (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2904); gleichzeitig erhält man — wenn die Disulfitlösung überschüssiges SO_2 enthält, als Hauptprodukt (PINNER, *B.* **38**, 1531) — das Natriumsalz der 5-Phenyl-2-benzoylglyoxalin-sulfonsäure-(1) (?) (Syst. No. 3573) (PI., *B.* **35**, 4132). Acetylchlorid erzeugt in der Kälte die Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 671) (S., *B.* **24**, 1383; vgl. *B.* **26** Ref., 1015). Bei gemeinsamer Reduktion von Isonitrosoacetophenon und Acetessigester mit Zinkstaub in 75%iger Essigsäure erhält man 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester; analoge Umsetzungen erfolgen mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Acetondicarbonsäureester (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 2999). Isonitrosoacetophenon gibt beim Kochen mit o-Diaminen in alkoh. Lösung Chinoxaline, z. B. mit o-Phenylendiamin 2-Phenyl-chinoxalin (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2350). Liefert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid α-Benzilmonoxim (BORSCHE, *B.* **40**, 743). Mit Piperidinomethylalkohol entsteht die Verbindung $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2043). — Isonitrosoacetophenon färbt Metallbeizen an (v. KOSTANECKI, OTTMANN, *B.* **37**, 959 Anm.; WERNER, *B.* **41**, 1068). — Natriumsalz. Zersetzungsgeschwindigkeit: SLUITER, *R.* **24**, 365.

1¹.1²-Dioximino-1-äthyl-benzole, Phenylglyoxal-dioxime, Phenylglyoxime $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. Es existieren 2 raumisomere Formen.

a) ***Niedrigschmelzendes Phenylglyoxim, „Antiphenylamphiglyoxim"*** $C_8H_8O_2N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{———}CH\\ \quad\ \ \ddot{N}\cdot OH\ \ \ddot{N}\cdot OH\end{array}$ (?). *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Natrium-isonitrosoacetophenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung mehrere Stunden stehen und fällt dann durch Essigsäure (RUSSANOW, *B.* **24**, 3501). Man kocht Natrium-isonitrosoacetophenon in Wasser mit etwas über 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (SCHOLL, *B.* **23**, 3503). Entsteht in unreinem Zustande aus ω-Brom-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin oder aus ω.ω-Dibrom-acetophenon und alkal. Hydroxylaminlösung (SCHRAMM, *B.* **16**, 2186; STRASSMANN, *B.* **22**, 419). — *Darst.* Man läßt eine Lösung von 92 g Natrium-isonitrosoacetophenon in möglichst wenig kaltem Wasser mit einer Lösung von 40 g salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol 5 Stdn. stehen und destilliert den Alkohol im Vakuum ab (WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 57). — Nadeln (aus Chloroform oder verd. Alkohol). F: 168° (R.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin (SCHR.); sehr wenig löslich in Chloroform (R.). — Geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung in „Phenylantiglyoxim" über (R.). Bei der Oxydation mit N_2O_4 in Äther entsteht Phenylfuroxan $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}CH\\ \qquad\ \ N\cdot O\cdot N\end{array}{>}O$ (Syst. No. 4625) (SCHOLL; W., SE.). Bei der Destillation mit Wasser entsteht langsam Phenylfurazan $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}CH\\ \qquad\ \ N\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4492) (R.). Phenylglyoxim bleibt bei kurzem Kochen mit Ätzalkalien fast unverändert; bei anhaltendem Kochen mit Ätzalkalien, viel leichter mit Sodalösung entsteht das Oxim des Benzoylcyanids (R.). Phenylglyoxim löst sich in Essigsäureanhydrid bei 0° unter Bildung

des Diacetats $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (R.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder bei der Einw. von Acetylchlorid entsteht das Acetat des Oxims des Benzoylcyanids (R.). — $AgC_8H_7O_2N_2$. Weißlichgelb (SCHR.).

b) ***Hochschmelzendes Phenylglyoxim, „Phenylantiglyoxim"*** $C_8H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - CH \\ HO \cdot \ddot{N} \quad \ddot{N} \cdot OH \end{matrix}$ (?). *B.* Das Hydrochlorid fällt beim Einleiten von HCl in die Lösung von „Antiphenylamphiglyoxim" in absol. Äther aus; es verliert rasch allen Chlorwasserstoff (RUSSANOW, *B.* **24**, 3502). Aus Isonitrosoacetophenon und salzsaurem Hydroxylamin (R.), neben einer Verbindung $C_{16}H_{13}O_3N_3$ (vgl. S. 671, 672) (SCHOLL, *B.* **30**, 1287; SCH., BAUMANN, *B.* **30**, 1312). — F: 180° (R.). — Geht beim Behandeln mit Lösungsmitteln (außer Äther) in „Antiphenylamphiglyoxim" über (R.). Liefert dieselben Derivate wie dieses (R.).

c) Derivat eines ***Phenylglyoxims*** $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$ ***von unbekannter Konfiguration.***

Phenylglyoximdiacetat $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:NO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden Phenylglyoximen und Essigsäureanhydrid bei 0° (RUSSANOW, *B.* **24**, 3502). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 92°. Schwer löslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Wasser oder in Berührung mit Sodalösung entsteht Phenylfurazan. Natronlauge erzeugt rasch das Oxim des Benzoylcyanids.

Monosemicarbazon des Phenylglyoxals, Benzoylformaldehyd-semicarbazon bezw. **Acetophenon-azo-formamid** $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eingießen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Acetophenon-azo-formonitrils (s. u.) in siedend heiße 20%ige Schwefelsäure (WOLFF, *A.* **325**, 151). — Schwach gelbliche Blättchen (aus viel siedendem Alkohol). F: 217° (Gasentwicklung). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in kalter konz. Salzsäure. — Liefert bei kurzem Kochen mit Natronlauge oder konz. K_2CO_3-Lösung 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazin (Syst. No. 3877).

Benzoylformaldehyd-[amino-dichlormethyl-hydrazon] bezw. **Acetophenon-azo-dichlormethylamin** $C_9H_9ON_3Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetophenon-azo-formonitril und der 7—8-fachen Menge konz. Salzsäure (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* **36**, 4127). — Hellgelbe Masse. F: 95°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Wird durch kalten Alkohol in 3-Chlor-5-phenyl-1.2.4-triazin und HCl zerlegt. Gibt mit Wasser Acetophenon-azo-formonitril.

Benzoylformaldehyd-cyanhydrazon bezw. **Acetophenon-azo-formonitril** $C_9H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CN$. *B.* Entsteht als Kaliumsalz bei Einw. von KCN in alkoh.-wäßr. Lösung auf 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol oder auf Diazoacetophenon (Syst. No. 3568) (WOLFF, *A.* **325**, 149); das freie Acetophenonazoformonitril entsteht beim Eintropfen der sehr verd. Salzlösung in überschüssige kalte Schwefelsäure. — Farblose silberglänzende Blättchen, die sich bei 72° unter Aufschäumen in eine dunkle Masse verwandeln; leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, schwer in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Soda und Natronlauge mit gelber Farbe (W.). — Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine schwarze Masse, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, sowie beim Lösen in 50%iger Schwefelsäure in Acetophenon-azo-formamid (W.). Gibt mit kalter konz. Salzsäure Acetophenon-azo-dichlormethylamin (s. o.) (W., LINDENHAYN, *B.* **36**, 4127). Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ schwach rot (W.). — $KC_9H_6ON_3$. Gelbe Täfelchen (aus heißem Wasser); etwas löslich in Alkohol; verpufft schwach beim Erhitzen oder in Berührung mit konz. Schwefelsäure; spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Blausäure ab (W.).

Benzoylformaldehyd-thiosemicarbazon bezw. **Acetophenon-azo-thioformamid** $C_9H_9ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Bei $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Kalium-acetophenon-azo-formonitrils (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* **36**, 4127). — Gelbliche Prismen (aus viel siedendem Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Wasser, Alkohol. Schwer löslich in kalter Sodalösung, leicht in Natronlauge und warmer konz. Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung das Triazin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}CH{-}N \\ HN{-}CS{-}N \end{matrix}$.

4-Chlor-1¹.1²-dioximino-1-äthyl-benzol, [4-Chlor-phenyl]-glyoxim $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-ω-brom-acetophenon oder 4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon durch Erhitzen mit Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung (COLLET, *Bl.*

[3] 27, 542). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—199°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4-Brom-1[1].1[2]-dioxo-1-äthyl-benzol, [4-Brom-phenyl]-glyoxal, p-Brom-benzoylformaldehyd $C_8H_5O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHO$. Monohydrat $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. u.) mit Wasser (SÖDERBAUM, *Öf. Sv.* **1893**, 207; *B.* **26** Ref., 1015). — Nadeln. F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHCl\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. u.) und Wasser (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3467; vgl. S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). — Nädelchen (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung gegen 135° (S., *B.* **25**, 3467). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol (S., *B.* **25**, 3467). — Natronlauge erzeugt p-Brom-mandelsäure (S., *B.* **25**, 3467). Mit Soda oder besser mit Kaliumcyanid entsteht γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[4-brom-phenyl]-butan (Syst. No. 808) (ABENIUS, S., *B.* **25**, 3476).

Verbindung $C_{10}H_9O_3NClBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHCl\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt 4-Brom-benzoylformaldoxim mit Acetylchlorid stehen (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3466; vgl. S., *B.* **26** Ref., 1015). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 120—150°. Unbeständig. — Liefert mit Wasser die Verbindung $C_{10}H_{10}O_4NBr$ (s. o.).

4-Brom-1[1]-oxo-1[2]-oximino-1-äthyl-benzol, 4-Brom-benzoylformaldoxim $C_8H_6O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus p-Brom-acetophenon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit; man zerlegt das ausgeschiedene Natriumsalz mit Eisessig (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3465). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 164°. Leicht löslich in Essigester und heißem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — Essigsäureanhydrid erzeugt in der Kälte das Acetylderivat $C_{10}H_8O_3NBr$ (s. u.). Mit Acetylchlorid erfolgt Umsetzung zu der Verbindung $C_6H_4Br\cdot CO\cdot CHCl\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. o.).

Acetat $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylformaldoxim und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3465). — Vierseitige, schiefe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 89°.

4-Brom-1[1].1[2]-dioximino-1-äthyl-benzol, [4-Brom-phenyl]-glyoxim $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom- oder 4.ω.ω-Tribrom-acetophenon durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoh. Lösung (COLLET, *Bl.* [3] **27**, 543). Aus 4-Brom-benzoylformaldoxim und salzsaurem Hydroxylamin (SÖDERBAUM, *Öf. Sv.* **1893**, 207). — Nadeln (aus Benzol). F: 169—170° (S.), 171—172° (C.). Leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol (C.) und Aceton (S.), schwer in kaltem Benzol (C.; S.), unlöslich in Wasser (C.).

3-Nitro-1[1]-oxo-1[2]-oximino-1-äthyl-benzol, 3-Nitro-benzoylformaldoxim $C_8H_6O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Entsteht durch Nitrieren von Acetophenon bei 30—35° mit Salpetersäure (D: 1,51), indem salpetrige Säure auf gebildetes m-Nitro-acetophenon einwirkt; läßt sich von gleichzeitig gebildetem o- und m-Nitro-acetophenon infolge seiner Schwerlöslichkeit in Äther trennen (CAMPS, *Ar.* **240**, 11). — Gelbliche Nadeln (aus heißem Benzol). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig. — Geht mit heißer Sodalösung oder Natronlauge in m-Nitro-benzoesäure über.

2. ***1[1].2[1]-Dioxo-1.2-dimethyl-benzol, o-Phthaldialdehyd, o-Phthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von ω.ω.ω'.ω'-Tetrachlor-o-xylol mit Wasser (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] **11**, 26, 28). Aus Phthaldialdehyd-tetraacetat (S. 675) durch Destillation mit 5%iger Schwefelsäure im Dampfstrome (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 360; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Aus Naphthalindiozonid (Bd. V, S. 540) und Wasser (HARRIES, WEISS, *A.* **343**, 372). — *Darst.* Durch 40-stdg. Kochen von 400 g ω.ω.ω'.ω'-Tetrabrom-o-xylol mit 360 g krystallisiertem Kaliumoxalat, 2½ Liter Wasser und 2½ Liter 95%igem Alkohol im Ölbade (THIELE, GÜNTHER, *A.* **347**, 107). — Hellgelbe, schwach nach Benzaldehyd riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 52° (C., GAU.), 56—56,5° (TH., GÜ.). Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther (TH., WI.); löslich in ca. 70 Tln. heißem Wasser (TH., GÜ.). — Phthaldialdehyd ist im Dunkeln haltbar; verwandelt sich am Licht rasch in ein weißes krümliges Gemenge verschiedener Verbindungen (TH., GÜ.). Wird durch CrO_3 in der Kälte allmählich zu Phthalsäure oxydiert (TH., WI.). Wird durch starkes Kali in Phthalid verwandelt (TH., GÜ.). Liefert mit Hydroxylamin in siedender wäßr. Lösung Phthalimidmonoxim (TH., FALK, *A.* **347**, 131; vgl. MÜNCHMEYER, *B.* **20**, 509; TH., WI.). Mit Hydrazin entsteht Phthalazin (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2211). Liefert mit Aceton in Gegenwart von Kalilauge β-Acetyl-α-hydrindon

(TH., F., *A.* **347**, 112, 118). Gibt mit α-Hydrindon in Gegenwart von alkoh. Kali Phenylen-[naphthylen-(2.3)]-keton (S. 518) (TH., SCHNEIDER, *A.* **369**, 293). Beim Erhitzen von Phthaldialdehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 140—150° entsteht β.β'-o-Phenylendiacrylsäure $C_6H_4(CH:CH\cdot CO_2H)_2$ (TH., F., *A.* **347**, 117). Die Kondensation mit Brenztraubensäure in alkal. Lösung führt zu Hydrindonylglyoxylsäure $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ und Phenylen-[naphthylen-(2.3)]-keton (TH., SCH.). Phthaldialdehyd liefert mit Anilin in Äther Phenylphthalimidin $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>N\cdot C_6H_5$ und dessen Anil (Syst. No. 3183) (TH., SCH.). Mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Wasser entsteht das o-Benzylen-benzimidazol $\begin{matrix} CH_2-N-C_6H_4 \\ C_6H_4-C=N \end{matrix}$ (TH., F., *A.* **347**, 125). Phthaldialdehyd gibt mit Methylmagnesiumjodid 1.2-Bis-[α-oxy-äthyl]-benzol (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 987). — Versetzt man die wäßr. Lösung des Aldehyds mit einigen Tropfen Ammoniak und säuert dann mit Essigsäure an, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich dunkelviolett; gleich darauf scheidet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blauschwarzer Niederschlag ab (TH., WI.). — Die Haut wird von Phthaldialdehyd dunkelgrün gefärbt (TH., WI.).

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Man oxydiert 5 g o-Xylol, das in einem Gemisch aus 100 g Acetanhydrid, 30 g Eisessig und 15 g H_2SO_4 gelöst ist, bei + 5° bis 12° mittels 15 g CrO_3 (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 360; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 132—133°.

3. ***1¹.3¹-Dioxo-1.3-dimethyl-benzol, Isophthaldialdehyd, Isophthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Aus dem Tetraacetat (s. u.) durch Kochen mit verd. Salzsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 359; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Aus ω.ω.ω'.ω'-Tetrabrom-m-xylol durch Kochen mit Kaliumoxalat und 50%igem Alkohol (TH., GÜNTHER, *A.* **347**, 109). — Nadeln. F: 89—90° (V. MEYER, *B.* **20**, 2005), 89,5° (TH., G.). Mit Wasserdampf flüchtig (TH., G.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Ligroin, schwer in Wasser (TH., G.). Löslich in verd. Säuren und Alkalien (TH., G.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Isophthalsäure (V. M.). Silberlösung wird nur schwer reduziert (V. M.). Gibt mit Ammoniak 3.3'.3''-Triformyl-hydrobenzamid (TH., G.).

Tetraacetat $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von 2,5 g m-Xylol, gelöst in einem Gemisch von 100 g Acetanhydrid, 40 g Eisessig und 15 g H_2SO_4, mit 9 g CrO_3 bei + 5° bis 10° (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 359; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 101°.

3.3'.3''-Triformyl-hydrobenzamid, Hydrobenzamid-trialdehyd-(3.3'.3'') $C_{24}H_{18}O_3N_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO)_2$. *B.* Aus Isophthalaldehyd mit wäßr. Ammoniak (THIELE, GÜNTHER, *A.* **347**, 109). — Weißes unlösliches Pulver.

Isophthalaldehyd-dioxim, Isophthalaldoxim $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot OH)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (MÜNCHMEYER, *B.* **20**, 508). F: 180° (V. MEYER, *B.* **20**, 2005). — Wird von Acetylchlorid schon in der Kälte glatt in 1.3-Dicyan-benzol und Wasser zerlegt (V. ME.).

Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot O\cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 77° (MÜNCHMEYER, *B.* **20**, 509).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Äther). F: 165° (M., *B.* **20**, 508).

4. ***1¹.4¹-Dioxo-1.4-dimethyl-benzol, Terephthaldialdehyd, Terephthalaldehyd*** $C_8H_6O_2 = C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Beim Kochen von ω.ω'-Dichlor-p-xylol mit 1 Tl. Bleinitrat und 20 Tln. Wasser (GRIMAUX, *C. r.* **83**, 825; *J.* **1876**, 490). Aus ω.ω.ω'.ω'-Tetrachlor-p-xylol durch Kochen mit 100 Tln. Wasser (COLSON, GAUTIER, *Bl.* [2] **45**, 508; *A. ch.* [6] **11**, 25) oder durch Erhitzen mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120—130° (HÖNIG, *M.* **9**, 1153). Aus ω.ω'-Dibrom-p-xylol durch Auflösen in rauchender Salpetersäure (neben anderen Produkten) (LÖW, *B.* **18**, 2073) oder durch Kochen mit Bleinitratlösung (LÖW, *A.* **231**, 363). Aus dem Tetraacetat des Terephthalaldehyds (S. 676) durch Kochen mit verd. Salzsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 358; BAYER & Co., D. R. P. 121788; *C.* **1901** II, 70). Beim Erwärmen von p-Xylylenglykol-monoäthyläther mit 2½ Tln. PCl_5 und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (COLSON, *Bl.* [2] **42**, 154). — *Darst.* Man erwärmt ω.ω.ω'.ω'-Tetrabrom-p-xylol mit dem dreifachen Gewicht konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (TH., GÜNTHER, *A.* **347**, 110). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser), die nach Flieder riechen (COLSON). F: 114—115° (GR.), 115—116° (TH., W.), 116° (HÖ.). Sublimiert schon unter 100° (HÖ.). Kp_{771}: 245—248° (HÖ.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (LÖW, *A.* **231**, 364). Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in Äther, löslich in 60 Tln. siedendem Wasser,

wenig in kaltem Wasser (GR.); löslich in ca. 80 Tln. heißem und in 5000 Tln. kaltem Wasser (COLSON, *Bl.* [2] **42**, 154). Löslich in Alkalilauge; wird aus dieser Lösung durch schwache Säuren gefällt (TH., GÜ.). — Wird eine konz. alkoh. Lösung von Terephthalaldehyd mit einer konz. wäßr. KCN-Lösung versetzt, so erfolgt Polymerisation zu Benzoin-dialdehyd-(4.4') (Syst. No. 808) (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 1814; vgl. GRIMAUX, *C. r.* **83**, 826; *J.* **1876**, 490). 4 Tle. Terephthalaldehyd werden durch eine schwefelsaure Lösung von 3 Tln. Kaliumdichromat auf dem Wasserbade zu Terephthalaldehydsäure und wenig Terephthalsäure oxydiert (LÖW, *A.* **231**, 365). Terephthalaldehyd bleibt bei den gebräuchlichen Nitrierungsverfahren unverändert; bei der Nitrierung mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure bei ca. 110° entsteht Nitroterephthalaldehyd (LÖW, *A.* **231**, 364). Wird durch konz. Natronlauge in Terephthalsäure, p-Oxymethyl-benzoesäure und p-Xylylenglykol übergeführt (LÖW, *A.* **231**, 373). Liefert mit wäßr. Ammoniak 4.4'.4''-Triformyl-hydrobenzamid $OHC\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO)_2$ (s. u.) (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 574). Beim Behandeln von Terephthalaldehyd in festem Zustand oder in alkoh. Lösung mit NH_3-Gas entsteht Terephthalaldehyd-diimid (O., *B.* **19**, 576). Terephthalaldehyd vereinigt sich mit Nitromethan in Alkohol bei Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge zu 1.4-Bis-[β-nitro-vinyl]-benzol (Bd. V, S. 518) (TH., *B.* **32**, 1295). Erhitzt man eine Lösung von Terephthalaldehyd in konz. Schwefelsäure mit überschüssigem Benzol im Druckrohr auf 100°, so entsteht 4-Benzhydryl-benzaldehyd (S. 523) (O., *B.* **19**, 2028). Die Kondensation von Terephthalaldehyd mit Oxyhydrochinon führt zu p-Phenylen-bis-[2.3.7-trioxy-fluoron], s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2843) (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2880). Bei der Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Natronlauge entsteht zuerst eine — nicht rein erhaltene — Verbindung $C_6H_4[CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]_2$ (?), die aber leicht Wasser verliert und in 1.4-Bis-[β-acetyl-vinyl]-benzol (S. 735) übergeht (LÖW, *A.* **231**, 379). Terephthalaldehyd verbindet sich unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge mit Acetophenon zu p-[β-Benzoyl-vinyl]-benzaldehyd und 1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol; bei der Kondensation in Eisessig mit Hilfe von Chlorwasserstoff entsteht 1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-äthyl]-benzol (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 970). Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 150—160° p-Formyl-zimtsäure (LÖW, *A.* **231**, 374). Beim Kochen von Terephthalaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ in alkoh. Lösung wird p-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd $OHC\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ gebildet (LÖW, *A.* **231**, 381). Terephthalaldehyd liefert mit Phenylhydrazin goldglänzende Blättchen, die nach HÖNIG (*M.* **9**, 1153) gegen 250° unter Zersetzung, nach LÖW (*A.* **231**, 364) bei 230° schmelzen.

O HO OH OH C HO OH C O OH

Tetraacetat des Terephthalaldehyds $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Man oxydiert eine Lösung von 3,3 g p-Xylol in einem Gemisch von 100 g Acetanhydrid, 50 g Eisessig und 15 g H_2SO_4 mittels 10 g CrO_3 (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 358; BAYER & Co., D.R.P. 121788; *C.* **1901** II, 70), bei 10—18° (CLAUSSNER, *B.* **38**, 2861). Durch Acetylierung von Terephthalaldehyd mit Acetanhydrid und H_2SO_4 (TH., W.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 164° (TH., W.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol (TH., W.). — Liefert mit Dimethylanilin + $ZnCl_2$ 1.4-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzol (C.).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_4Br_2 = (OHC\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot O\cdot CH_2)_2C_6H_4$. *B.* Entsteht neben Terephthalaldehyd und Terephthalaldehydsäure beim Auflösen von 1 Tl. $\omega.\omega'$-Dibrom-p-xylol in 5 Tln. rauchender Salpetersäure (LÖW, *B.* **18**, 2073). — Nadeln (aus Äther). F: 80°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol. — Löslich in $NaHSO_3$-Lösung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr, Terephthalaldehyd und p-Xylylenglykol.

Terephthalaldehyd-diimid $C_8H_8N_2 = C_6H_4(CH:NH)_2$. *B.* Beim Leiten von Ammoniakgas in eine alkoh. Lösung von Terephthalaldehyd oder über festen Terephthalaldehyd (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 576). — Glasartige Krystalle. Unschmelzbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Lösen in Säuren oder Kochen mit Wasser oder Alkalien in NH_3 und Terephthalaldehyd gespalten. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

4.4'.4''-Triformyl-hydrobenzamid, Hydrobenzamid-trialdehyd-(4.4'.4'') $C_{24}H_{18}O_3N_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO)_2$. *B.* Beim Übergießen von Terephthalaldehyd mit konz. wäßr. Ammoniak (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 575). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Mit $KMnO_4$ entsteht Hydrobenzamidtricarbonsäure. Verd. Säuren zerlegen in NH_3 und Terephthalaldehyd. Liefert eine schwefelgelbe Phenylhydrazinverbindung.

Terephthalaldehyd-dioxim, Terephthalaldoxim $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digerieren einer Lösung von Terephthalaldehyd in wenig Alkohol mit einer alkal. Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2995). — Krystalle. F: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CH{:}N\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalaldoxim, Äthyljodid und Natriumäthylat (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2995). — Krystalle. F: 55°.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CH{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalaldoxim und Acetylchlorid (W.). — Krystalle. F: 155°.

Nitroterephthaldialdehyd, Nitroterephthalaldehyd $C_8H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_3(CHO)_2$. *B.* Man trägt eine Lösung von KNO_3 in konz. Schwefelsäure in eine auf 105° erwärmte Lösung von Terephthalaldehyd in konz. Schwefelsäure ein und erwärmt 10—15 Minuten lang auf 110—115° (LÖW, *A.* **231**, 364). — Rhomboeder (aus Äther). F: 86° (L.). Sublimiert in Nadeln (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und in heißem Wasser (L.). — Liefert beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaktion (L.). Mit KCN in wäßr. Lösung entsteht die Azoxyterephthalaldehydsäure nebenstehender Formel (HOMOLKA, LÖW, *B.* **19**, 1090).

CO_2H CO_2H
$\cdot N_2O\cdot$
CHO CHO

2. Dioxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. ***1¹.1²-Dioxo-1-propyl-benzol, Methylphenyldiketon, α.β-Dioxo-α-phenyl-propan, Methylphenylglyoxal, Acetylbenzoyl*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von α-Oxo-β-oximino-α-phenyl-propan (s. u.) mit 30—35 Tln. 5%iger Schwefelsäure (v. PECHMANN, MÜLLER, *B.* **21**, 2119; MÜ., v. PE., *B.* **22**, 2128). Beim Erwärmen von α-Oxo-β-oximino-α-phenyl-propan mit 1½ Mol.-Gew. Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* **21**, 2176). Beim Destillieren von β-Oxo-α-oximino-α-phenyl-propan mit 10%iger Schwefelsäure (KOLB, *A.* **291**, 286; BORSCHE, *B.* **40**, 740; vgl. DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3187). Beim Erhitzen des Methyl-[α-oximino-benzyl]-ketazins (S. 678) mit 10%iger Schwefelsäure (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 125). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Brom-propiophenon, neben α-Oxy-propiophenon und Propiophenon (KOHLER, *Am.* **41**, 427). — Gelbes Öl. Kp: 222° (Po., GI.); Kp: 216—218°; Kp_{116}: 164—165° (MÜ., v. PE.). Kp_{23}: 123° (SMEDLEY, *Soc.* **95**, 219). Flüchtig mit Wasserdampf (MÜ., v. PE.); D_4^{17}: 1,1041 (MÜ., v. PE.); D_4^{20}: 1,10065 (SM.). 1 Tl. löst sich bei 20° in ca. 380 Tln. Wasser (MÜ., v. P.). Refraktion und Dispersion: SM. — Methylphenyldiketon wird von verd. Natronlauge zu 2.5-Diphenyl-chinon $C_{18}H_{12}O_2$ kondensiert (MÜ., v. PE.). Gibt mit Benzaldehyd und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade die Verbindung $C_6H_5\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CH[CH(OH)\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1604) (B., TITSINGH, *B.* **42**, 4284). Bei Anwendung von Anisaldehyd entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$; analog Anisaldehyd reagiert m-Nitrobenzaldehyd (B., T.). Verbindet sich mit 3.4-Diamino-1-methyl-benzol zu 2.6- oder 2.7-Dimethyl-3-phenyl-chinoxalin (MÜ., v. PE.). — Riecht stechend (v. PE., MÜ.) und gleichzeitig süßlich (B., *B.* **40**, 740).

β-Oxo-α-oximino-α-phenyl-propan, α-Isonitroso-α-phenyl-aceton, Phenyl-acetyl-ketoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 26,8 g Phenylaceton in eine Lösung von 23,4 g Isoamylnitrit und 4,6 g Natrium in 92 g absol. Alkohol unter Kühlung; man versetzt nach 2 Tagen mit Wasser, extrahiert mehrmals mit wenig Äther und fällt die wäßr. Lösung durch CO_2 (KOLB, *A.* **291**, 280). Aus diazotiertem Anilin und Isonitrosoaceton in 10%iger Natronlauge unter Eiskühlung (BORSCHE, *B.* **40**, 739). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 165° (K., *A.* **291**, 296), 166—167° (B.). Schwer löslich in Benzol und Wasser, leichter in Chloroform und Essigester (K., *A.* **291**, 283). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu α-Amino-α-phenyl-aceton reduziert (K., *A.* **291**, 264, 268; GABRIEL, *B.* **41**, 1151). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Methylphenyldiketon (K., *A.* **291**, 286; B.). Durch Einw. von N_2O_4 in Äther bei 0° entstehen Methylphenyldiketon und Phenyldinitromethan (Bd. V, S. 343) (PONZIO, *G.* **31** II, 134). Spaltet mit konz. Salzsäure im Druckrohr bei 100° Benzoesäure ab (K., *A.* **291**, 286). Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht außer dem Dioxim eine bei 117—118° schmelzende Verbindung $C_{27}H_{27}O_7N_3$ (?) (K., *A.* **291**, 293). Beim Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (+ Alkohol) im Druckrohr auf 100° entsteht eine bei 163° schmelzende Verbindung (K., *A.* **291**, 297). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol auf 100° entsteht neben anderen Verbindungen das Oxim-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ (K., *A.* **291**, 290).

Benzyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. F: 62° (KOLB, *A.* **291**, 284). Sehr leicht löslich außer in Ligroin.

Acetat $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 61—62° (K., *A.* **291**, 284). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

α-Oxo-β-oximino-α-phenyl-propan, α-Isonitroso-propiophenon, Methyl-benzoyl-ketoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-benzoyl-essigester auf

übliche Weise (v. PECHMANN, MÜLLER, *B.* **21**, 2119; vgl. V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* **11**, 320). Aus Propiophenon, Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* **22**, 529). Entsteht auch neben dem Dioxim bei 3-wöchigem Stehen von 3 g Methyl-phenyl-diketon mit 1,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,86 g krystallinischer Soda, gelöst in verd. Alkohol (KOLB, *A.* **291**, 292). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—110° (CL., M.), 113° (v. P., M.), 114° (GUDEMAN, *B.* **22**, 562), 115° (K.). Destilliert in geringer Menge unzersetzt (G.). Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb (G.; K.). — Einw. von Natriumamalgam: GUDEMAN; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1148. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu α-Amino-propiophenon (Syst. No. 1873) reduziert (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1521). Bei der Destillation mit verd. Säuren erfolgt Spaltung in Hydroxylamin und Methylphenyldiketon (v. P., M.).

α.β-Dioximino-α-phenyl-propan, Methylphenylglyoxim, Acetylbenzoyl-dioxim $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylphenyldiketon und Hydroxylamin (GUDEMAN, *B.* **22**, 563) in verd. Alkohol (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2129). Bei 3-stdg. Kochen von 1,6 g β-Oxo-α-oximino-α-phenyl-propan in 20 g Alkohol mit einer wäßr. Lösung von 0,7 g salzsaurem Hydroxylamin, neben einer Verbindung $C_{27}H_{27}O_7N_3$ (?) (KOLB, *A.* **291**, 292). Aus α-Oxo-β-oximino-α-phenyl-propan mit salzsaurem Hydroxylamin (G.). Bei mehrstündigem Kochen von α-Brom-propiophenon mit einer alkoh. Hydroxylaminlösung (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 71). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 231—233° (G.; BORSCHE, *B.* **40**, 740), 235—236° (M., v. P.), 239—240° (K.), 238—240° (C.). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Äther (M., v. P.). — Ferricyankalium in alkal. Lösung oxydiert zu Methylphenylfuroxan (Syst. No. 4625) (B.). Gibt mit Zinn und Salzsäure ein Reduktionsprodukt, das bei der Einw. von NaOH unter Luftzutritt 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin liefert (K., *A.* **291**, 270; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1155).

Monobenzyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 0,65 g Phenyl-acetyl-ketoximbenzyläther (S. 677), gelöst in verd. Alkohol, mit 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g Natriumacetat auf dem Wasserbade (KOLB, *A.* **291**, 295). Entsteht neben dem Dibenzyläther bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Methylphenylglyoxim mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid, 2 At.-Gew. Natrium und ca. 20 Tln. absol. Alkohol (K.). — Nädelchen. F: 157—158°.

Dibenzyläther $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* s. o. beim Monobenzyläther (KOLB). — Nadeln. F: 55—56°.

Acetylbenzoyl-mono-[acetyl-hydrazon] $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylhydrazin und Acetylbenzoyl (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3187). Aus Acetylbenzoyl-monosemicarbazon (s. u.) durch Kochen mit Acetanhydrid (DIELS, v. D.). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 154°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, unlöslich in CS_2. In heißer Sodalösung mit gelber Farbe löslich.

Acetylbenzoyl-monosemicarbazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylbenzoyl und salzsaurem Semicarbazid in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliumacetat bei Zimmertemperatur (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 213° (Gelbfärbung). Leicht löslich in heißem Aceton, Essigester und Pyridin, schwer in Chloroform und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien sowie in warmer Sodalösung mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylbenzoyl-mono-[acetyl-hydrazon].

Methyl-[α-oximino-benzyl]-ketazin, Bis-[methyl-(α-isonitroso-benzyl)]-azimethylen $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Azin des Isonitrosoacetons (Bd. I, S. 765) in 10%iger Natronlauge durch 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 125). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (Zers.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig in warmem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure Acetylbenzoyl.

Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon, Methyl-[4-brom-phenyl]-glyoxal $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p.α-Dibrom-propiophenon (S. 302) durch Einw. von alkoh. Kali neben p-Brom-propiophenon und p-Brom-α-oxy-propiophenon (KOHLER, *Am.* **41**, 423). — Gelb. F: 48°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Lösung an der Luft unter Bildung von p-Brom-benzoesäure und Essigsäure. Bei Einw. von konz. wäßr. Kalilauge entstehen p-Brom-benzoesäure und Acetaldehyd, bei Einw. konz alkoh. Kalilauge farbige Kondensationsprodukte. Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Additionsverbindung.

Methyl-[4-brom-phenyl]-glyoxim $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon in Alkohol mit Hydroxylamin (K., *Am.* **41**, 423). — Prismen (aus Amylalkohol). F: 237°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

2. ***1*^{1}*.1*^{3}*-Dioxo-1-propyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-propan, Benzoylacetaldehyd, ω-Formyl-acetophenon*** bezw. ***1*^{3}*-Oxy-1*^{1}*-oxo-1-allyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-propylen, Oxymethylen-acetophenon, β-Benzoylvinylalkohol*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. CLAISEN, *A.* **281**, 311. — *B.* Man versetzt die Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 20—30 Tln. Alkohol unter Eiskühlung mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon und dann mit 1 Mol.-Gew. Ameisenester (CL., FISCHER, *B.* **20**, 2192; **21**, 1135; Höchster Farbw., D.R.P. 43847; *Frdl.* **1**, 219, 597). — *Darst.* Man verwandelt das Natriumsalz, das durch Zusatz von 60 g Acetophenon und 40 g Ameisenester zu einer äther. Suspension von 35 g trocknem Natriumäthylat entsteht, durch konz. Kupferacetatlösung in das Kupfersalz und zerlegt dieses in Gegenwart von Äther mit verd. Schwefelsäure (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3891). — Gelbliches, unbeständiges Öl, das sich bei längerem Stehen in eine firnisartige Masse verwandelt (CL., MEYEROWITZ, *B.* **22**, 3274). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 43. Die alkoh. Lösung des Benzoylacetaldehyds wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt (CL., FI., *B.* **20**, 2192). — Das Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds zerfällt bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung auf 100° in Acetophenon und Ameisensäure (CL., FISCHER, *B.* **21**, 1136). Beim Erwärmen mit Eisessig gibt es leicht 1.3.5-Tribenzoyl-benzol (CL., *A.* **281**, 307; HALBE, Dissertation [Kiel 1898], S. 22). Das Natriumsalz liefert mit salzsaurem Hydroxylamin bei 0° Benzoylacetaldoxim (s. u.), in der Wärme „Oxymethylenacetophenonsesquioxim" (s. u.); beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge entsteht Benzoylacetonitril (CL., STOCK, *B.* **24**, 132). Läßt man Hydrazinhydrat auf die äther. Lösung des Benzoylacetaldehyds oder Hydrazinsulfat auf die wäßr.-alkal. Lösung des Natriumsalzes einwirken, so erhält man ausschließlich 3(5)-Phenyl-pyrazol (KNORR, *A.* **279**, 254 Anm.; *B.* **28**, 696; *J. pr.* [2] **53**, 127; BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 38). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die eisessigsaure Lösung eines molekularen Gemenges von Benzoylacetaldehyd und Resorcin entsteht 7-Oxy-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2406) (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 3892; vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 297). Benzoylacetaldehyd liefert mit Phenylisocyanat Carbanilsäure-[β-benzoylvinyl]-ester $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4636). Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 364). Das Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds gibt mit der Lösung eines Anilinsalzes in Wasser Benzoylacetaldehyd-anil $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$; analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin und β-Naphthylamin (CL., FI., *B.* **20**, 2192). Versetzt man die wäßr.-alkoh. Lösung des Natriumsalzes erst mit Essigsäure und dann mit Methylanilin, so entsteht N-Methyl-N-[β-benzoyl-vinyl]-anilin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit Benzylanilin (CL., FI., *B.* **21**, 1137). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lösung des Benzoylacetaldehyds entsteht ein bei 118—120° schmelzendes Produkt (Phenylhydrazon des Benzoylacetaldehyds?), das beim Destillieren in 1.5-Diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3481) übergeht (CL., FI., *B.* **21**, 1138; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 112). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit dem Natriumsalz in wäßr. Lösung unter Bildung von Benzolazo-benzoylacetaldehyd $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)\cdot CHO$ (Syst. No. 1976) (CL., BEYER, *B.* **21**, 1138, 1704). — Natriumsalz. In trocknem Zustande ziemlich beständig. Die mit viel Alkohol verd. wäßr. Lösung gibt mit $FeSO_4$ erst eine dunkelviolettrote Färbung, dann eine bordeauxrote, blaustichige Fällung (CL., FI., *B.* **21**, 1136). — Kupfersalz $Cu(C_9H_7O_2)_2$. Hellgrüner Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend, der sich bald in dunkelolivengrüne Prismen verwandelt (CL., FI., *B.* **20**, 2192; **21**, 1136).

Verbindung $C_{18}H_{15}O_2N$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer äther. Lösung von Benzoylacetaldehyd mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig (CLAISEN, FISCHER, *B.* **21**, 1138). — Haarfeine gelbe Prismen (aus Toluol). F: 219—220°. Sehr schwer löslich.

Verbindung $C_{18}H_{17}O_3N_3$ („Oxymethylenacetophenon-sesquioxim"). Zur Konstitution vgl. SCHOLL, *B.* **30**, 1292; CLAISEN, *B.* **42**, 64 Anm. — *B.* Bei 6—8-stdg. Erwärmen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Natrium-benzoylacetaldehyd, gelöst in 6 Tln. Wasser, mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (CLAISEN, *B.* **24**, 137). — Nädelchen (aus Isoamylacetat). F: 197—198° (CL., *B.* **24**, 137). Schwer löslich in organischen Mitteln (CL.). Unlöslich in Natronlauge (CL.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure vorwiegend 3-Phenylisoxazol, daneben etwas 5-Phenyl-isoxazol (CL., *B.* **42**, 65 Anm.; CL., Privatmitt.).

α-Oxo-γ-oximino-α-phenyl-propan, Benzoylacetaldoxim $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. Besitzt nach HANTZSCH (*B.* **24**, 506) die Konfiguration $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot \underset{N\cdot OH}{\overset{}{C}}\cdot H$

— *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds (8,5 g), gelöst in (7 Tln.) Wasser und einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (3,5 g) bei 0° (CLAISEN, STOCK, *B.* **24**, 132). — Prismen (aus Benzol). F: 86—87° (CL., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Ligroin und CS_2, ziemlich leicht in heißem Wasser und in heißem Benzol

(Cl., St.). — Natronlauge erzeugt Benzoylacetonitril; ebenso wirkt Essigsäureanhydrid (Cl., St.). Acetylchlorid erzeugt 5-Phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) (Cl., St.). — Die alkoh. Lösung des Oxims wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt (Cl., St.).

3. ***$4^1.4^2$-Dioxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, p-Toluyl-formaldehyd, p-Tolyl-glyoxal*** $C_9H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHO$. — Hydrat $C_9H_8O_2 + H_2O$. *B.* Man löst Isonitrosomethyl-p-tolyl-keton $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$ in Natriumdisulfitlösung und kocht das erhaltene Produkt mit verd. Schwefelsäure (Müller, v. Pechmann, *B.* **22**, 2560). Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_{13}O_4N$ (s. u.) mit Wasser (Söderbaum, *Öf. Sv.* **1893**, 205; *B.* **26** Ref., 1015). — Nadeln. F: 111—112° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroin (M., v. P.). — Salpetersäure oxydiert zu p-Toluylameisensäure (M., v. P.). Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure färbt sich letztere grün (M., v. P.).

Verbindung $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt Isonitrosomethyl-p-tolyl-keton mit überschüssigem Acetylchlorid, kühlt stark ab und behandelt das ausgeschiedene und abgepreßte Chlorid mit Wasser (Söderbaum, *B.* **25**, 3462; vgl. S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). — F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol, noch schwerer in Ligroin. — Natronlauge erzeugt p-Methylmandelsäure. Beim Kochen mit Wasser resultiert p-Tolylglyoxalhydrat.

Isonitrosomethyl-p-tolyl-keton, p-Tolyl-glyoxal-aldoxim, p-Toluylformaldoxim $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat (Müller, v. Pechmann, *B.* **22**, 2560). — Nadeln (aus Benzol). F: 100° (M., v. P.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (Söderbaum, *B.* **25**, 3461). Acetylchlorid erzeugt ein Produkt, das mit Wasser die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (s. o.) liefert (S., *B.* **25**, 3462; vgl. *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015).

Acetat $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosomethyl-p-tolyl-keton und Essigsäureanhydrid in der Kälte (Söderbaum, *B.* **25**, 3461). — Rechteckige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 67—68°. — Wird von kalter Natronlauge oder konz. Schwefelsäure in p-Toluylsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht p-Toluylcyanid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$.

p-Tolyl-glyoxal-dioxim, p-Tolylglyoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus dem Isonitrosomethyl-p-tolyl-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (Söderbaum, *Öf. Sv.* **1893**, 206). — Nadeln (aus Toluol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Toluol, Chloroform.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***$1^1.1^2$-Dioxo-1-butyl-benzol, Äthyl-phenyl-diketon, α.β-Dioxo-α-phenyl-butan, Äthyl-phenyl-glyoxal, Propionylbenzoyl*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Destillieren von rohem α-Isonitroso-butyrophenon $C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (erhalten auf übliche Weise aus Äthyl-benzoyl-essigester oder aus Butyrophenon) mit verd. Schwefelsäure (Müller, v. Pechmann, *B.* **22**, 2131). — Dickes Öl. Kp: 238—240°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

α.β-Dioximino-α-phenyl-butan, Äthyl-phenyl-glyoxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-butyrophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5$ durch Einw. von Hydroxylamin (Collet, *Bl.* [3] **17**, 77). — Schmilzt gegen 204—206°.

2. ***$1^1.1^3$-Dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-butan, Benzoylaceton, ω-Acetyl-acetophenon*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen[1]).

Bildung. Durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf Acetyl-phenyl-acetylen (Nef, *A.* **308**, 279). Entsteht neben anderen Produkten bei 2-stdg. Kochen von 50 g α-Benzoylacetessigester mit 600 Tln. Wasser (E. Fischer, Kužel, *B.* **16**, 2239; E. F., Bülow, *B.* **18**, 2132). Aus Aceton und Äthylbenzoat durch alkoholfreies Natriumäthylat (Claisen, *B.* **20**, 655; Höchster Farbw., D. R. P. 40747; *Frdl.* **1**, 217) oder besser durch Natriumamid in Äther (Cl., *B.* **38**, 695). Aus Acetophenon und Äthylacetat durch alkoholfreies Natriumäthylat (Beyer, Cl., *B.* **20**, 2180; Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* **1**, 210, 597) oder

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bestimmte K. H. Meyer (*A.* **380**, 242; *B.* **45**, 2846) den Enolgehalt der festen Verbindung zu 98%, den Enolgehalt der Gleichgewichts-Lösung in Alkohol zu 94%; aus dem Ergebnis der Ozon-Spaltung folgern Scheiber, Herold (*A.* **405**, 318), daß die Enolisierung vorwiegend im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot CH_3$ erfolgt.

durch Natriumdraht in absol. Äther auf dem Wasserbade (CL., *A.* **291**, 51) oder durch Natriumamid in absol. Äther (CL., *B.* **38**, 695).

Darstellung. Man vermischt trocknes Natriumäthylat (aus 4 g Natrium) unter Kühlung mit 35 g Essigester, fügt nach 15 Minuten 20 g Acetophenon zu und läßt die mit Äther versetzte Mischung zur völligen Abscheidung des Natrium-benzoylacetons mehrere Stunden stehen; das mit Äther gewaschene und getrocknete Salz löst man in kaltem Wasser und fällt mit Essigsäure; Ausbeute ca. 19 g (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 49; vgl. BEYER, CL., *B.* **20**, 2180). In eine Lösung von 24 g Acetophenon und 19 g Essigester in 150 ccm Äther trägt man 16 g Natriumamid unter Eiskühlung ein, löst das ausgeschiedene Salz nach eintägigem Stehen durch Zufügen von Eiswasser und fällt die (durch Durchblasen von Luft von Äther befreite) wäßr. Schicht mit Essigsäure; Ausbeute 25 g (CL., *B.* **38**, 695).

Physikalische Eigenschaften. Prismen von angenehmem, durchdringendem und anhaftendem Geruch (E. F., KU., *B.* **16**, 2240). F: 60—61° (BEYER, CL., *B.* **20**, 2180). Siedet fast unzersetzt bei 260—262° (BE., CL.). Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf (E. F., KU.). D_{80}^{0}: 1,0899 (flüssig); D_{100}^{100}: 1,0800 (PERKIN, *Soc.* **61**, 863). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (E. F., KU.). Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$ (E. F., KU.). Wird von Eisenchlorid intensiv bordeauxrot gefärbt (E. F., KU., *B.* **16**, 2240). Benzoylaceton färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Eisenoxydbeize orangegelb (WERNER, *B.* **41**, 1067). Ziemlich schwer löslich in heißer konz. Salzsäure (E. F., BÜ., *B.* **18**, 2132). Freies Benzoylaceton sowie sein Natrium- und Aluminiumsalz zeigen in Alkohol selektive Absorption im Ultraviolett (BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 772). Magnetische Rotation: PERKIN. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 954.

Chemisches Verhalten. Benzoylaceton bildet mit H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung ein Peroxyd $(C_{10}H_{10}O_3)_x$ (S. 683) und Benzoesäure (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 228). Wird durch Hydrierung über Nickel bei 200° vorwiegend in Butylbenzol verwandelt; daneben entstehen Aceton, Isopropylalkohol und Toluol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **145**, 1127; *A. ch.* [8] **16**, 86). Beim Erwärmen mit Alkalien oder andauernden Kochen mit konz. Salzsäure wird Acetophenon abgespalten (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2132; vgl. auch CLAISEN, LOWMAN, *B.* **21**, 1152 Anm. 2). Liefert mit Natrium ein Natriumsalz $NaC_{10}H_9O_2$ (vgl. S. 683), aus dem durch Jod symm. Diacetyl-dibenzoyläthan $C_{20}H_{18}O_4$ hervorgeht (E. F., BÜ., *B.* **18**, 2133). Bei der Einw. nitroser Gase auf die äther. Lösung von Benzoylaceton entsteht Bisnitrosobenzoylaceton (S. **683**) (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1535). Behandelt man Benzoylaceton in Eisessig mit $NaNO_2$ (WOLFF, *A.* **325**, 136), oder leitet man salpetrige Säure in eine alkoh., mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte Lösung von Benzoylaceton bis zur neutralen Reaktion (CERESOLE, *B.* **17**, 815), so erhält man α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton. Benzoylaceton liefert beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 120° (E. F., BÜ., *B.* **18**, 2134) oder beim Lösen in alkoh. Ammoniak (BEYER, CL., *B.* **20**, 2180; KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2187) Benzoylacetonimid $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$. Benzoylaceton geht beim Erhitzen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (CERESOLE, *B.* **17**, 812) oder beim Erwärmen des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins (CL., LOWMAN, *B.* **21**, 1150) in 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) (CL., *B.* **40**, 3910 und CL., Privatmitteilung) über. Verbindet sich mit Hydrazin zu 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (SJOLLEMA, *A.* **279**, 248). Die Kupferverbindung des Benzoylacetons gibt mit Schwefelchlorür in Chloroform Bis-[acetyl-benzoyl-methyl]-disulfid $[(CH_3\cdot CO)(C_6H_5\cdot CO)CH]_2S_2$ (VAILLANT, *C. r.* **119**, 650; *Bl.* [3] **19**, 833), mit SCl_2 in Gegenwart von CS_2 Bis-[acetyl-benzoyl-methyl]-sulfid $[(CH_3\cdot CO)(C_6H_5\cdot CO)\cdot CH]_2S$ (V., *Bl.* [3] **29**, 528). Benzoylaceton vereinigt sich mit Siliciumtetrachlorid in Äther zu Tris-benzoylacetonyl-siliciumchlorid-hydrochlorid $[(C_{10}H_9O_2)_3Si]Cl + HCl$ (DILTHEY, *B.* **36**, 1595; *A.* **344**, 319); analog dem $SiCl_4$ reagieren Bortrichlorid und Titantetrachlorid (vgl. S. 683) (DIL.).

Benzoylaceton wird bei 3-stdg. Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol nur wenig verändert (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1268). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° entstehen Acetophenon, Äthylacetat, Äthylbenzoat und Natriumbenzoat (CLAISEN, LOWMAN, *B.* **21**, 1152 Anm. 2). Benzoylaceton liefert mit Resorcin in Eisessig-Chlorwasserstoff 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2406); analog verläuft die Kondensation mit Phloroglucin und mit Pyrogallol (BÜLOW, WAGNER, *B.* **34**, 1783). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 22%igem Ammoniak stehen, so erhält man 2.4.6-Trimethyl-3.5-dibenzoyl-pyridin-dihydrid-(1.4), β-Methyl-α.γ-diacetyl-α.γ-dibenzoyl-propan (Syst. No. 722) und Bis-[α-phenacyl-äthyl]-amin $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$ (Syst. No. 1873) (ISSOGLIO, *C.* **1909** I, 408). 1 Mol. Benzoylaceton verbindet sich mit 1 Mol. Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin zu α-Benzal-α-benzoyl-aceton; bei Anwendung von 2 Mol. Benzoylaceton resultiert Benzal-bis-benzoylaceton $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ in zwei Formen (Syst. No. 726) (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2131). Benzoylaceton reagiert mit m-Nitro-benzaldehyd in Benzollösung bei Gegenwart von Chlor-

wasserstoff unter Bildung von α-[3-Nitro-benzal]-α-benzoyl-aceton; in alkoh. Lösung entsteht bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in geringer Menge [3-Nitro-benzal]-acetophenon und bei Gegenwart von Piperidin [3-Nitro-benzal]-bis-benzoylaceton (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1376). Benzoylaceton gibt in alkoh. Lösung mit Orthoameisenester in Gegenwart eines Katalysators, z. B. $FeCl_3$, bei kurzem Kochen β-Äthoxy-α-benzoyl-α-propylen $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$ (Syst. No. 749) (CLAISEN, *B.* **40**, 3909). Nascente Blausäure lagert sich in alkoh. Lösung an Benzoylaceton unter Bildung von α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure-dinitril an, das beim Kochen mit Salzsäure zwei Lactonsäuren $C_{12}H_{12}O_5$ (Syst. No. 2624) liefert (CARLSON, *B.* **25**, 2728; **27**, 1571). Das Natriumsalz des Benzoylacetons liefert mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Äther Diacetyl-benzoylmethan $C_{12}H_{12}O_3$, β-Acet-oxy-α-benzoyl-α-propylen $C_{12}H_{12}O_3$ (Syst. No. 749) und Benzoylaceton (NEF, *A.* **277**, 60). Benzoylaceton bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, wenn alles Alkali ausgeschlossen wird, größtenteils unverändert; in geringem Betrage erfolgt O-Acetylierung, dagegen keine C-Acetylierung (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3371); beim Erhitzen von Benzoylaceton mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 170° erhielt NEF (*A.* **277**, 64) zu 15% vom angewandten Benzoylaceton β-Acetoxy-α-benzoyl-α-propylen. Äquimolekulare Mengen Natrium-benzoylaceton und Benzoylchlorid reagieren in Äther unter Bildung der enol-(α-)Form des Acetyldibenzoylmethans (Syst. No. 701) (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2133; CLAISEN, *A.* **277**, 189; **291**, 53; vgl. NEF, *A.* **277**, 66) und anderer Produkte (vgl. CL., *A.* **291**, 100). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylatlösung (CL., *A.* **291**, 56) oder in äther. Lösung in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. Soda (CL., *A.* **291**, 53, 62) einwirken, so kann man Acetyldibenzoylmethan als Hauptprodukt erhalten. Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton, 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Pottasche in Gegenwart von Äther entsteht viel β-Benzoyloxy-α.α-dibenzoyl-propylen (CL., *A.* **291**, 100). Die Natriumverbindung des Benzoylacetons gibt beim Erwärmen mit α-Brom-essigsäure-äthylester auf dem Wasserbade β-Acetyl-β-benzoyl-propionsäure-äthylester; analog reagieren andere α-Bromfettsäureester (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* **31**, 669). Reagiert mit Dicyan bei Gegenwart von wenig Natriumäthylat unter Bildung der Verbindung $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (W. TRAUBE, SANDER, *A.* **332**, 157). Bei der Kondensation von Benzoylaceton mit Cyanessigsäureäthylester und 20%igem Ammoniak entstehen 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridin und 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-5-cyan-pyridin (Syst. No. 3344) (ISSOGLIO, *C.* **1905** II, 336). Das Natriumsalz gibt mit Phthalylchlorid in äther. Lösung die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2499) (BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 579). Bei der Einw. von $COCl_2$ auf die Kupferverbindung des Benzoylacetons in Benzol entsteht 2.6-Diphenyl-3.5-diacetyl-γ-pyron (Syst. No. 2499) (VAILLANT, *Bl.* [3] **33**, 458). Durch Kondensation von Benzoylaceton mit Harnstoff in Alkohol + konz. Salzsäure erhielt EVANS (*J. pr.* [2] **48**, 508; vgl. *J. pr.* [2] **46**, 352) in wenig glatter Reaktion Benzoylisopropylidenharnstoff $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot NH_2$ oder 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3569). Beim Erhitzen von Benzoylaceton mit Guanidincarbonat auf 120—130° entsteht 2-Imino-4-methyl-6-phenyl-pyrimidindihydrid (E.). Benzoylaceton gibt mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkali Acetylbenzoylessigsäureanilid; bei peinlichem Ausschluß von Alkali findet keine Reaktion statt (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4634). Beim Erhitzen von Benzoylaceton mit Anilin auf 150° oder beim Kochen der Komponenten in Eisessig entsteht das Anil $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ (BEYER, *B.* **20**, 1770, 2180). Benzoylaceton gibt mit o-Phenylendiamin die Base $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:C(CH_3)\\ N:C(C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH_2$ (THIELE, STEIMMIG, *B.* **40**, 955). Liefert mit 1.8-Diamino-naphthalin Methylperimidin $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}N\\ NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$ unter Abspaltung von Acetophenon (SACHS, *A.* **365**, 163). Gibt bei 48-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. o-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin 2-Methyl-3-benzoyl-chinolin (STARK, HOFFMANN, *B.* **42**, 717). Verbindet sich mit Phenylhydrazin zunächst zu dem Benzoylaceton-monophenylhydrazon $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2135; E. F., *B.* **28**, 1149 Anm.), das sehr leicht in 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2$ übergeht (E. F., B.; vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.). Das Natriumsalz des Benzoylacetons verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid zu „Benzolazo-benzoylaceton" $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1976) (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, 1705); außerdem entsteht bei Anwendung eines Alkaliüberschusses Formazylphenylketon $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) in überwiegender Menge (BAMBERGER, WITTE, *B.* **26**, 2787; *J. pr.* [2] **65**, 142). Benzoylaceton kuppelt mit diazotierter 3-Äthoxy-benzidin-sulfonsäure-(6) unter Bildung eines gelben Beizenfarbstoffes; analog verläuft die Reaktion mit Diazoverbindungen anderer Benzidinsulfonsäuren (Höchster Farbw., D. R. P. 99381; *C.* **1898** II, 1231). Gelbe Beizenfarbstoffe entstehen ferner durch Kombination mit den Diazoverbindungen

aus o-Amino-phenolsulfonsäure und deren Substitutionsprodukten (Höchster Farbw., D. R. P. 160040; *C.* **1905** I, 1288). Benzoylaceton gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit Alloxan und HCl die Phenacyldialursäure $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Kühling, Schneider, *B.* **42**, 1285). Aus Benzoylaceton und 4-Amino-1.2.4-triazol in siedendem absolutem Alkohol entsteht die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N\text{———}N{-}CH{=}N\\ HC{:}C(C_6H_5)\cdot C\text{=====}N\end{array}$ (Syst. No. 4025) (Bülow, *B.* **42**, 2215, 3555). Benzoylaceton liefert mit 3-Amino-1.2.4-triazol in siedendem Eisessig die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N\text{———}C{=}N{-}CH\\ HC{=}C(C_6H_5){-}N\text{———}N\end{array}$ (Bü., Haas, *B.* **42**, 4641 und Bülow, Privatmitt.). Mit 5-Amino-tetrazol in siedendem absol. Alkohol in Gegenwart von Piperidin entsteht die Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N\text{———}C{=}N{-}N\\ HC{=}C(C_6H_5){-}N\text{———}N\end{array}$ (Bü., *B.* **42**, 4434 und Bülow, Privatmitt.).

Salze und Komplexsalze des Benzoylacetons. $NaC_{10}H_9O_2$ (Claisen, *A.* **277**, 189). — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. *Darst.* Durch Schütteln einer äther. Lösung von Benzoylaceton mit wäßr. Kupferacetatlösung (W. Wislicenus, Stöber, *B.* **35**, 545; vgl. Beyer, Claisen, *B.* **20**, 2181). Hellgrüne Nadeln (aus Benzol) (Be., Cl.). Krystallisiert aus Methylalkohol in hellgrünen Nädelchen mit 1 CH_4O, die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei etwa 70° methylalkoholfrei werden, sich blaugrün färben und dann bei 195—196° schmelzen (W. W., St.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in Benzol (Be., Cl.). — $AgC_{10}H_9O_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (E. Fischer, Kužel, *B.* **16**, 2240). — $Al(C_{10}H_9O_2)_3$. *B.* Aus Benzoylaceton, $AlCl_3$ und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (Baly, Desch, *Soc.* **87**, 773). Krystalle. F: 217°, nach dem Wiedererstarren 162°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung absorbiert selektiv im Ultraviolett. — $C_{10}H_{10}O_2 + SbCl_5$. *B.* Aus Benzoylaceton und $SbCl_5$ in Kohlenstofftetrachlorid (Rosenheim, Loewenstamm, Singer, *B.* **36**, 1837). Gelbe Nadeln. — $Fe(C_{10}H_9O_2)_3$. *B.* Durch Schütteln einer äther. Benzoylacetonlösung mit Eisenchlorid (W. W., St., *B.* **35**, 550). Rote Krystalle (aus Benzol). F: 224—225° (W. W., St.). Unlöslich in Wasser (Hantzsch, Desch, *A.* **323**, 18). Wird durch siedenden Methylalkohol nicht verändert (W. W., St.). — Benzoylacetonboroniumsalze $[(C_{10}H_9O_2)_2B]Ac$. $[(C_{10}H_9O_2)_2B]I$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Benzoylaceton und BCl_3 in Chloroform mit HI (Dilthey, Eduardow, *A.* **344**, 333). Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 210°. — $[(C_{10}H_9O_2)_2B]I_3$. *B.* Aus Benzoylacetonboroniumjodid in Chloroform und Jod in Eisessig (Di., E.). Violettbraune Prismen mit grünem Oberflächenschimmer. Schwer löslich. — $[(C_{10}H_9O_2)_2B]ZnCl_3$. Scheint in 2 isomeren Formen aufzutreten: Täfelchen vom Schmelzpunkt 208°, Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 220° (Di., E.). — $[(C_{10}H_9O_2)_2B]_2SnCl_6$. Weiß (Di., E.). — $[(C_{10}H_9O)_2B]FeCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 180—182° (Di., E.). — Benzoylacetonsiliconiumsalze $[(C_{10}H_9O_2)_3Si]Ac$. $[(C_{10}H_9O_2)_3Si]Cl_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. Di., *A.* **344**, 304. *B.* Aus Benzoylaceton und $SiCl_4$ in Äther (Di., *B.* **36**, 1596). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin; löslich in Pyridin mit roter Farbe. Wird durch Wasser, Kohlensäure und Alkalien zersetzt. — $[(C_{10}H_9O_2)_3Si]AuCl_4$. Entsteht in 2 isomeren, in Chloroform sehr leicht löslichen Formen: derbe gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 185—187°, feine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 164° (Di.). — $[(C_{10}H_9O_2)_3Si]FeCl_4$. Entsteht in 2 isomeren, in Chloroform leicht löslichen, in Äther, Ligroin, Benzol unlöslichen Formen, die sich in Pyridin mit roter Farbe lösen: Nadeln vom Schmelzpunkt 173°, Prismen vom Schmelzpunkt 188° (Di.). — $[(C_{10}H_9O_2)_3Ti]_2TiCl_6$. Rote Krystalle (Di., Schumacher, *A.* **344**, 337).

Benzoylacetonperoxyd $(C_{10}H_{10}O_3)_x$. *B.* Aus Benzoylaceton und H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung, neben Benzoesäure (Pastureau, *Bl.* [4] **5**, 228). — Glasige, sehr explosive, mit Wasserdampf nicht flüchtige Masse.

Bisnitrosobenzoylaceton $C_{20}H_{18}O_6N_2 = N_2O_2[-CH(CO\cdot C_6H_5)(CO\cdot CH_3)]_2$. Zur Konstitution vgl. Piloty, *B.* **35**, 3090; Wieland, *A.* **329**, 244. — *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine absol. äther. Benzoylacetonlösung (Wieland, Bloch, *B.* **37**, 1535). — Weiß. F: 65° (Zers.). — Wird bei ca. 30° durch Alkohol gespalten. Gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure intensive Rotfärbung.

Benzoylaceton-imid bezw. **α-Oxo-γ-amino-α-phenyl-β-butylen, „Benzoylacetonamin"** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Beyer, Claisen, *B.* **20**, 2180; B., *B.* **24**, 1666. — *B.* Aus Benzoylaceton und alkoh. Ammoniak in der Kälte (Beyer, Claisen, *B.* **20**, 2180; Knoevenagel, *B.* **36**, 2187; vgl. E. Fischer, Bülow, *B.* **18**, 2134). — Spieße. Rhombisch bipyramidal (Muthmann, *B.* **20**, 2180; *Z. Kr.* **15**, 395; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 630). F: 143° (E. F., Bü.; Be., Cl.). Destilliert unzersetzt (E. F., Bü.). Löslich in heißem Wasser; leicht löslich in kalten verd. Mineralsäuren (E. F., Bü.). — Wird beim Erhitzen mit Säuren rasch in NH_3 und Benzoyl-

aceton gespalten (E. F., BÜ.). Beim Kochen mit Alkalien wird erst nach längerer Zeit NH_3 abgespalten (BE.). Benzoylacetonimid liefert mit α-Benzal-α-benzoyl-aceton bei 125° die

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \diagup^{CH(C_6H_5)} \diagdown C \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C — NH — C \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \diagup^{CH(CH_3)} \diagdown CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $CH_3 \cdot C — NH — CO$

Verbindung I, mit Äthylidenmalonester die Verbindung II (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2189). Beim Erwärmen von Benzoylacetonimid mit 1 Mol.-Gew. Äthylidenacetessigester entsteht 5-Benzoyl-dihydrocollidin-carbonsäure-(3)-äthylester (BE., *B.* **24**, 1667).

Benzoylaceton-methylimid bezw. **α-Oxo-γ-methylamino-α-phenyl-β-butylen** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton und Methylamin (BEYER, *B.* **24**, 1669). — Blättchen (aus Ligroin). F: 74° bis 75°.

Benzoylaceton-carbaminylimid, Benzoylaceton-ureid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entstand einmal, als eine mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzte Lösung von 2 g Benzoylaceton und 1 g Harnstoff in möglichst wenig Alkohol 2 Tage stehen blieb (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 508). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 191°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. Löslich in konz. warmer Kalilauge. — Beim Ansäuern der verd. Lösung in Kalilauge entsteht 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3569).

2-Nitro-benzoylaceton, o-Nitro-benzoylaceton $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 25 g o-Nitro-benzoylacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH[CO \cdot C_6H_4(NO_2)] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit 125 g 30%iger Schwefelsäure (GEVEKOHT, *A.* **221**, 332). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 55°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther. Leicht löslich in Alkalien.

β-Nitro-γ-oxo-α-oximino-α-phenyl-butan, ω-Nitro-ω-acetyl-acetophenon-oxim $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Pseudonitrosit des Benzalacetons (S. 366) und nitrosen Gasen in Benzol (WIELAND, *A.* **329**, 258). — Nadeln (aus Benzol). Erweicht bei 70°, schmilzt bei 84° trübe, wird bei 100° klar. Leicht löslich außer in Petroläther. In wäßr. Alkali gelb löslich. — Wird durch alkoh. Kali in ω-Nitro-acetophenon-oxim und Essigsäure gespalten. Beim Kochen mit konz. Salzsäure sowie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht 4-Nitro-5-methyl-3-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196).

3.5-Dinitro-benzoylaceton $C_{10}H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylacetessigester beim Erhitzen mit 30—40%iger Schwefelsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 465). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung.

γ.γ-Bis-äthylthio-α-oxo-α-phenyl-butan, Benzoylaceton-diäthylmercaptol $C_{14}H_{20}OS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton in Eisessig und Äthylmercaptan durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Stehenlassen der Lösung mit Zinkchlorid (POSNER, *B.* **33**, 2991). — Farbloses Öl.

γ.γ-Bis-äthylsulfon-α-oxo-α-phenyl-butan $C_{14}H_{20}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Diäthylmercaptol (s. o.) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei sorgfältiger Eiskühlung (P., *B.* **33**, 2991). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—111°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

γ.γ-Bis-isoamylthio-α-oxo-α-phenyl-butan, Benzoylaceton-diisoamylmercaptol $C_{20}H_{32}OS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton und Isoamylmercaptan durch Kondensation mit Chlorwasserstoff und $ZnCl_2$ (P., *B.* **35**, 503).

γ.γ-Bis-isoamylsulfon-α-oxo-α-phenyl-butan $C_{20}H_{32}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Diisoamylmercaptol (s. o.) mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 503). — Nicht erstarrendes Öl.

γ.γ-Bis-benzylsulfon-α-oxo-α-phenyl-butan $C_{24}H_{24}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Kondensationsproduktes von Benzoylaceton und Benzylmercaptan (das ein Gemisch des Mono- und Dimercaptols ist) mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 502). — Pulver (aus Alkohol durch starkes Abkühlen). F: 70—76° (korr.).

3. ***1¹.1⁴-Dioxo-1-butyl-benzol, α.δ-Dioxo-α-phenyl-butan, β-Benzoyl-propionaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_{12}O_5Cl_4Cr_2$ (S. 685) mit Wasser (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 471). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{775}: 245°. D^0: 1,005; D^{15}: 0,998. Unlöslich in Wasser, sehr leicht

löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Geht schon an der Luft in β-Benzoylpropionsäure über. Natriumamalgam reduziert zu α.δ-Dioxy-α-phenyl-butan (Bd. VI, S. 943).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_5Cl_4Cr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CrOCl_2\cdot OH)_2$. *B.* Man gibt zu der Lösung von 100 g Propyl-phenyl-keton in 400 g $CHCl_3$ allmählich eine Lösung von 210 g CrO_2Cl_2 in 800 g $CHCl_3$ (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 470). — Kastanienbraunes Pulver. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen β-Benzoyl-propionaldehyd (S. 684), Salzsäure und Cr_2O_3.

4. ***1².1³-Dioxo-1-butyl-benzol, Methylbenzyldiketon, β.γ-Dioxo-α-phenyl-butan, Methylbenzylglyoxal*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 1 Tl. α-Isonitroso-α-benzyl-aceton mit 30—40 Tln. $10^0/_0$iger Schwefelsäure und $^1/_4$ Tl. $FeCl_3$ (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2132). — Dickes Öl. Kp: 175—176°. D_4^{14}: 1,0721.

γ-Oxo-β-oximino-α-phenyl-butan, α-Isonitroso-α-benzyl-aceton, Benzyl-acetyl-ketoxim $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-benzyl-acetessigsaurem Barium mit salpetriger Säure (CERESOLE, *B.* **15**, 1876). Man läßt eine Lösung von 100 g α-Benzyl-acetessigester und 50 g KNO_2 in 3 Liter $2^1/_2{}^0/_0$iger Kalilauge einen Tag stehen und säuert mit verd. Schwefelsäure an (SONN, *B.* **40**, 4666). Bei mehrtägigem Stehen von 23,4 g Isoamylnitrit und 29,5 g Benzylaceton mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 92 g absol. Alkohol bei 0° (PONZIO, *G.* **35** II, 394). — Nadeln. F: 80—81° (C., *B.* **15**, 1876; P.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (C., *B.* **15**, 1876). Unlöslich in Ligroin; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (V. MEYER, C., *B.* **15**, 3072). Löst sich in rauchender Salpetersäure; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blutrot gefärbt (V. M., C.). — Silbersalz: CERESOLE, *B.* **16**, 836.

Benzyläther $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. α-Isonitroso-α-benzyl-aceton mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid in alkoh. Lösung (CERESOLE, *B.* **16**, 834). — Hellgelbes dickes Öl von angenehmem Geruche. Erstarrt nicht bei —15°. Zersetzt sich völlig beim Destillieren. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

β.γ-Dioximino-α-phenyl-butan, Methylbenzylglyoxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Isonitroso-α-benzyl-aceton in heißem Alkohol mit einer alkoh. Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* **16**, 181). — Nadeln. F: 180—181°.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Krystalle. F: 80° (SCHRAMM, *B.* **16**, 2188).

5. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1²-metho-propyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-propan, α-Benzoyl-propionaldehyd, α-Formyl-propiophenon*** bezw. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-[1²-metho-propen-(1²)-yl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β-methyl-γ-phenyl-α-propylen, α-Oxymethylen-propiophenon, β-Benzoyl-propenylalkohol*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und Äther in ein gekühltes Gemenge aus Äthyl-phenyl-keton und Ameisensäureäthylester; es wird mit Salzsäure zerlegt (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* **22**, 3277). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119° (CL., M.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol, Alkohol, Essigester und Benzol, schwerer in Äther und CS_2, sehr schwer in Ligroin (CL., M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 42. Löst sich in Soda (CL., M.). — $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung eine dunkelviolette Färbung (CL., M.).

6. ***4¹.4²-Dioxo-1-methyl-4-propyl-benzol, Methyl-p-tolyl-diketon, α.β-Dioxo-α-p-tolyl-propan, Methyl-p-tolyl-glyoxal*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

β-Oxo-α-oximino-α-p-tolyl-propan, α-Isonitroso-α-p-tolyl-aceton, p-Tolyl-acetyl-ketoxim $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoaceton und p-Toluoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (BORSCHE, *B.* **40**, 741). — Rautenförmige Blätter (aus verd. Methylalkohol). F: 161—162°.

α.β-Dioximino-α-p-tolyl-propan, Methyl-p-tolyl-glyoxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (BORSCHE, *B.* **40**, 741). — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°.

Azin des α-Isonitroso-α-p-tolyl-acetons $C_{20}H_{22}O_2N_4 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):N-]_2$. *B.* Aus der alkal. Lösung des Azins des Isonitrosoacetons und p-Toluoldiazoniumchlorid (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 125). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Mäßig löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Solvenzien.

7. ***$1^1.4^1$-Dioxo-1.4-diäthyl-benzol, 1.4-Diacetyl-benzol*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalyldiessigester $C_6H_4(CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ durch Kochen mit 10%-iger Schwefelsäure (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 134). Bei 2-tägigem Kochen von Terephthalyldimalonsäureester $C_6H_4[CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (Syst. No. 1392) mit verd. Schwefelsäure und Alkohol, neben anderen Produkten (INGLE, *B.* **27**, 2527). Beim Kochen von Terephthalyldiacetessigester $C_{20}H_{22}O_8$ (Syst. No. 1383) mit Wasser oder mit verd. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (B., H., *J. pr.* [2] **74**, 128). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 114° (I.; B., H.). Sublimiert bei Wasserbadhitze (B., H.). Leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Alkohol (B., H.). — Verbindung mit Phosphorsäure $C_{10}H_{10}O_2 + 2H_3PO_4$. F: 156° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562).

Dioxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (INGLE, *B.* **27**, 2527), 240—245° (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 136). Unlöslich in Äther und Wasser, leicht löslich in Eisessig (B., H.).

8. ***$4^1.4^2$-Dioxo-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 3.4-Dimethyl-phenylglyoxal, 3.4-Dimethyl-benzoylformaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHO$.

Verbindung $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 3.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim (s. u.) in Acetylchlorid und trägt das auskrystallisierte und abgepreßte Additionsprodukt allmählich in Eiswasser ein (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 659). — Nadeln. F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — KCN erzeugt γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-butan (Syst. No. 808).

4^1-Oxo-4^2-oximino-1.2-dimethyl-4-äthyl-benzol, 3.4-Dimethyl-phenylglyoxal-aldoxim, 3.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von 20 g 1.2-Dimethyl-4-acetyl-benzol mit 15,8 g Isoamylnitrit und einer Lösung von 3,1 g Natrium in 62 g Alkohol; das abgeschiedene Natriumsalz zersetzt man bei 0° durch Essigsäure (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 658). — Prismen oder dicke Tafeln (aus Benzol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Benzol, sehr schwer in heißem Ligroin. — Verbindet sich direkt mit Acetylchlorid; Wasser spaltet die so entstehende Verbindung in HCl und die Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. o.).

9. ***$2^1.2^2$-Dioxo-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenylglyoxal, 2.5-Dimethyl-benzoylformaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHO$.

Verbindung $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 2.5-Dimethyl-benzoylformaldoxim (s. u.) in Acetylchlorid und trägt das Produkt allmählich in Eiswasser ein (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 661). — Warzen (aus Aceton). F: 135—136°. Ziemlich leicht löslich in Äther und siedendem Benzol, leichter in Alkohol und heißem Aceton. — KCN erzeugt γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan (Syst. No. 808).

2^1-Oxo-2^2-oximino-1.4-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.5-Dimethyl-phenylglyoxal-aldoxim, 2.5-Dimethyl-benzoylformaldoxim $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus eso-Acetyl-p-xylol, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 661). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in siedendem Petroläther.

10. ***$2^1.2^2$-Dioxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenylglyoxal, 2.4-Dimethyl-benzoylformaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHO$.

Verbindung $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 2.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim (s. u.) in Acetylchlorid und behandelt das Produkt mit Wasser (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3464; vgl. S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). — Mikroskopische Nädelchen (aus $CHCl_3$). F: 142° (S., *B.* **25**, 3464). — Liefert mit verd. Natronlauge 2.4-Dimethyl-mandelsäure und γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan (S., *B.* **25**, 3464). Letzteres entsteht auch mit wäßr. Sodalösung (ABENIUS, S., *B.* **25**, 3475).

2^1-Oxo-2^2-oximino-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phenylglyoxal-aldoxim, 2.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim $C_{10}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-2-acetyl-benzol, Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3463). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 94—95°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. — Acetylchlorid erzeugt ein Additionsprodukt, welches mit Wasser die Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. o.) liefert (S., *Öf. Sv.* **1893**, 201; *B.* **26** Ref., 1015). Essigsäureanhydrid erzeugt in der Kälte ein Acetat (s. u.), in der Wärme 2.4-Dimethyl-benzoylcyanid.

Acetat $C_{12}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3463). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in kaltem Petroläther. — Natronlauge erzeugt 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

11. ***5.8-Dioxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8), 5.8-Diketo-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalin, ar. Tetrahydro-α-naphthochinon*** $C_{10}H_{10}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\cdot CH \\ | \quad\quad\quad \| \quad\quad\quad \| \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Man trägt 18 g ar. Tetrahydro-α-naphthylamin in ein Gemisch aus 500 g Wasser und 150 g konz. Schwefelsäure ein und tröpfelt nach dem Abkühlen auf 5—10° eine konz. Lösung von 16 g $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1131). Aus 4-Benzolazo-ar-tetrahydro-naphthol-(1) durch sukzessive Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl und Oxydation mit Chromsäuregemisch (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 898). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 55,5° (B., L.; J., T.). — Gleicht ganz dem Benzochinon (B., L.). Oxydiert kalte verd. Jodwasserstoffsäure, gibt aber keine Reaktionen mit Guajac-Harz und Hydrocoerulignon (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1409).

ar. Tetrahydro-α-naphthochinon-bis-chlorimid $C_{10}H_{10}N_2Cl_2$ = $ClN:C_{10}H_{10}:NCl$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von ar. Tetrahydronaphthylendiamin-(1.4) mit Chlorkalklösung (BAMBERGER, *A.* **257**, 8). — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). F: 68°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

ar. Tetrahydro-α-naphthochinon-äthylimid-oxim bezw. **4-Nitroso-N-äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)** $C_{12}H_{16}ON_2$ = $HO\cdot N:C_{10}H_{10}:N\cdot C_2H_5$ bezw. $ON\cdot C_{10}H_{10}\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus N-Nitroso-N-äthyl-5.6.7.8-tetrahydronaphthylamin-(1) beim Stehen mit alkoh. Salzsäure; man zerlegt es durch Ammoniak (BAMBERGER, HELWIG, *B.* **22**, 1314). — Messinggelbe seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 119°. — Wird von Zinkstaub und Salzsäure in N-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylendiamin-(1.4) übergeführt. — Salzsaures Salz. Goldglänzende Prismen.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***1¹.1³-Dioxo-1-n-amyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-pentan, ω-Propionyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetophenon, Propionsäureester und Natriumäthylat (STYLOS, *B.* **20**, 2181; Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* **1**, 219, 597). Durch Verseifen des α-Äthoxy-β-propionyl-styrols mit Salzsäure (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 138). — Kp: 276—277°; Kp_{30-31}: 170—172° (ST.); Kp_{18}: 150—155° (M., B.); Kp_{10}: 153—155° (LÉSER, *Bl.* [3] **27**, 70). D^{15}: 1,081 (ST.), 1,084 (L.). n_D: 1,58528 (L.). — Kupferverbindung. F: 147—148°; leicht löslich in Äther und Chloroform (M., B.).

2. ***1¹.1⁴-Dioxo-1-n-amyl-benzol, α.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan, ω-Acetonyl-acetophenon, Phenacylaceton, β-Acetyl-propiophenon*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phenacyl-acetessigsäure mit absol. Alkohol (PAAL, *B.* **16**, 2868; **17**, 914). Aus α-Phenacyl-α-acetyl-aceton mit Natronlauge von 36° Bé (MARCH, *C. r.* **133**, 47; *A. ch.* [7] **26**, 353). Bei längerer Einw. von alkoh. Kali in der Kälte auf Acetonylbenzoylessigester (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1926). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck (P., *B.* **16**, 2868). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (P., *B.* **17**, 914). Schwerer als Wasser (P., *B.* **16**, 2868). Schwer löslich in kaltem, etwas leicht r in warmem Wasser (P., *B.* **16**, 2868). Völlig unlöslich in Alkalien (P., *B.* **16**, 2868). Phenacylaceton verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ und gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (P., *B.* **17**, 914). — Geht durch Erwärmen mit 2%iger Natronlauge in 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) über (B., F., *B.* **39**, 1926; B., MENZ, FELS, *B.* **41**, 195). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entstehen 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und 2-Methyl-5-phenyl-furan (P., *B.* **17**, 915, 2756; vgl. B., F., *B.* **39**, 1925). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,45) entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_{11}N_4$ [Blättchen (aus Aceton); F: ca. 210°; unlöslich in Alkalien] (ANGELI, *G.* **22** II, 328). Erhitzt man Phenacylaceton mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 150° (P., *B.* **18**, 370) oder kocht es mit Eisessig und Ammoniumacetat (ANGELICO, CALVELLO, *G.* **31** II, 13), so geht es in 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol über. Läßt man Hydrazinhydrat auf Phenacylaceton einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum, so resultiert 3-Methyl-6-phenyl-pyridazin (PAAL, DENCKS, *B.* **36**, 492). Phenacylaceton liefert mit P_2S_5 bei 120—130° 2-Methyl-5-phenyl-thiophen (P., *B.* **18**, 369). Wird durch salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol in das Semicarbazon des 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3) übergeführt (B., M., F., *B.* **41**, 199). Die Einw. von Phenylhydrazin auf das Keton in Äther führt zu Phenacylaceton-monophenylhydrazon (P., *B.* **17**, 2763); mit ungelöstem Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-ons-(3) (P., *B.* **17**, 914; vgl. B., M., F., *B.* **41**, 198).

Monoxim $C_{11}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenacylaceton mit der berechneten Menge Hydroxylamins und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (PAAL, *B.* **16**, 2868). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122° bis 123°. Löslich in Säuren und Alkalien.

Dioxim $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol mit Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1791). Man erwärmt Phenacylaceton in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und wasserfreier Soda gelinde, verdünnt mit Wasser bis zur Trübung und läßt die Mischung 24 Stunden stehen (C., Z.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, sehr wenig in Ligroin.

3. ***1³.1⁴-Dioxo-1-n-amyl-benzol, β.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan, Phenacetylaceton*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 50 g α-Phenacetyl-acetessigester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit 500 g Wasser (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2137). — Flüssig. Kp_{748}: 266—269° (E. F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol (E., F., B.). Leicht löslich in verd. wäßr. Alkalien (E. F., B.). Bildet mit HI ein durch Wasser zersetzbares Hydrojodid, das in langen Nadeln krystallisiert (E. F., B.). — Verbindet sich bei 120° unter Wasserabspaltung mit Guanidin zu 2-Imino-4-methyl-6-benzyl-pyrimidindihydrid (EVANS, *J. pr.* [2] **48**, 515). — $AgC_{11}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag (E. F., B.).

4. ***1¹.1²¹-Dioxo-1-[1²-metho-butyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-äthyl-α-phenyl-propan, α-Benzoyl-butyraldehyd, α-Formyl-butyrophenon*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-β-äthyl-γ-phenyl-α-propylen, α-Oxymethylen-butyrophenon, β-Äthyl-β-benzoyl-vinylalkohol*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)$: $CH \cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintröpfeln von Ameisensäure-äthylester in ein gekühltes Gemisch von 1 Tl. Natrium, übergossen mit 15 Tln. absol. Äther, und Propylphenyl-keton (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* **22**, 3278; BISHOP, CL., SINCLAIR, *A.* **281**, 397). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 86—87° (CL., M.), 87—89° (B., CL., S.). Kp: 260—262° (unkorr.; Zers.) (B., CL., S.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 42. — Löslich in Natronlauge und Soda (CL., M.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° entsteht [β-Äthyl-β-benzoyl-vinyl]-acetat (Syst. No. 749) (B., CL., S.).

5. ***1³.1²¹-Dioxo-1-[1²-metho-butyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-benzyl-butan, β-Phenyl-α-acetyl-propionaldehyd*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von α-Benzyl-acetessigester an einer Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313, 3315). — Gelbes, leicht bewegliches Öl von scharfem, äther. Geruch. Siedet im Vakuum bei 76—81°.

6. ***1¹.1²-Dioxo-1-[1³-metho-butyl]-benzol, Isopropyl-phenyl-diketon, γ.δ-Dioxo-β-methyl-δ-phenyl-butan, Isopropylphenylglyoxal*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.

Isopropyl-[4-brom-phenyl]-diketon, Isopropyl-[4-brom-phenyl]-glyoxal $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Kali auf [α-Brom-isobutyl]-[4-brom-phenyl]-keton (KOHLER, *Am.* **41**, 429). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 168° bis 169° (Zers.).

Dioxim $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 229°; schwer löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin (K., *Am.* **41**, 429).

7. ***1².1¹¹-Dioxo-1-[1¹-ätho-propyl]-benzol, β.δ-Dioxo-γ-phenyl-pentan, α-Phenyl-α-acetyl-aceton, Phenyl-diacetyl-methan*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

[2.4-Dinitro-phenyl]-diacetyl-methan $C_{11}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf eine alkoh. Lösung von Natriumacetylaceton (MUTTELET, *Bl.* [3] **17**, 808). — F: 121° (M., *Bl.* [3] **17**, 809). — Gibt beim Kochen mit Anilin Acetanilid und 2.4-Dinitro-phenylaceton (M., *Bl.* [3] **19**, 74).

8. ***3².3³-Dioxo-1-methyl-3-butyl-benzol, Methyl-m-tolubenzyl-diketon, β.γ-Dioxo-α-m-tolyl-butan, Methyl-m-tolubenzyl-glyoxal*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

γ-Oxo-β-oximino-α-m-tolyl-butan, α-Isonitroso-α-m-tolubenzyl-aceton, m-Tolubenzyl-acetyl-ketoxim $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man läßt α-m-Tolubenzyl-acetessigester mit Kalilauge 3 Tage stehen, fügt $NaNO_2$ hinzu, säuert unter Kühlung und Umschütteln an, macht alkalisch, äthert unveränderten Ester aus und läßt 4 Tage stehen (RYAN, *B.* **31**, 2130). — Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 54—55°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. In Alkali mit gelber Farbe löslich.

9. ***2¹.2²-Dioxo-1.5-dimethyl-2-propyl-benzol, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-glyoxal*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

β-Oxo-α-oximino-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan, α-Isonitroso-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-aceton, [2.4-Dimethyl-phenyl]-acetyl-ketoxim $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoaceton und diazotiertem asymm. *m*-Xylidin in alkal. Lösung (BORSCHE, *B.* **40**, 741). — Mikroskopische Nädelchen. F: 141—142°.

10. ***1-[Cyclopentadien-(2.4)-yl]-cyclohexandion-(2.5)(?)***, „Dihydrocyclopentadienchinon" $C_{11}H_{12}O_2$ = HC=CH>CH·HC<CO·CH₂>CH₂(?) / HC=CH ... CH₂·CO s. S. 618.

$$C_{11}H_{12}O_2 = \begin{matrix}HC{=}CH\\ HC{=}CH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot HC\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!CH_2\,(?)$$

11. ***2.6-Dimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-dion-(4.8)*** $C_{11}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf flüssiges Methylen-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 812), anfänglich unter Kühlung, später auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2162). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 125—127°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Löslich in Alkalien beim Erwärmen unter Rotfärbung.

$$\begin{matrix}OC-CH-C\cdot CH_3\\ HC\quad CH_2\quad CH\\ CH_3\cdot C-CH-CO\end{matrix}$$

5. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***1¹.1³-Dioxo-1-n-hexyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-hexan, ω-Butyryl-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetophenon, Äthylbutyrat und Natriumäthylat (STYLOS, *B.* **20**, 2181). Durch Hydratation von Butyrylphenylacetylen mit verd. Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **134**, 46). Durch Verseifen des α-Äthoxy- oder α-Phenoxy-β-butyryl-styrols mit verd. Schwefelsäure (M., BRACHIN, *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 136). — Kp_{10}: 152—155° (M., B.); Kp_{24}: 174° (ST.). D^{15}: 1,061 (ST.). — Kupferverbindung. Prismen. F: 132—133° (M., D.), 137—138° (M., B.).

2. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1²-metho-pentyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-pentan, α-Propionyl-propiophenon*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Methylierung von ω-Propionyl-acetophenon (LESER, *Bl.* [3] **27**, 70). — Kp_{10}: 165—166°. D^{15}: 1,0275. n_D: 1,53347.

3. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1⁴-metho-pentyl]-benzol, γ.ε-Dioxo-β-methyl-ε-phenyl-pentan, ω-Isobutyryl-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetophenon, Äthylisobutyrat und Natriumäthylat (STYLOS, *B.* **20**, 2181). — Flüssig. Kp_{26}: 170°.

4. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1²-ätho-butyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-äthyl-α-phenyl-butan, α-Acetyl-butyrophenon, α-Äthyl-α-benzoyl-aceton*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man löst Natrium in einer Lösung von Benzoylaceton in Benzol und erhitzt das ausgeschiedene Salz mit Äthyljodid (CLAISEN, LOWMAN, *B.* **21**, 1152). — Flüssig. Kp: 265—270°.

5. ***1³.1²¹-Dioxo-1-[1²-ätho-butyl]-benzol, β.δ-Dioxo-γ-benzyl-pentan, Benzyl-diacetyl-methan, α-Benzyl-α-acetyl-aceton*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von ms-Benzal-acetylaceton (S. 706) (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 235). — Flüssig. Kp_{16}: 151—152°. D^{15}: 1,063.

β.δ-Dioxo-γ-[α-chlor-benzyl]-pentan, Benzalacetylaceton-hydrochlorid $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol.-Gew. Acetylaceton und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd unter Kühlung (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. — Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Benzal-acetylaceton.

6. ***1².1¹¹-Dioxo-1-[1¹.1³-dimetho-butyl]-benzol, γ.ε-Dioxo-β-methyl-δ-phenyl-pentan, Phenyl-isobutyryl-acetaldehyd*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-β-phenyl-α-amylen, Isopropyl-[α-oxymethylen-benzyl]-keton, β-Phenyl-β-isobutyryl-vinylalkohol*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CHO)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 40 g Isopropyl-benzyl-keton und 20 g Ameisensäureäthylester in die Lösung von 6 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol (KNORR, *B.* **28**, 699). — Öl. — Verbindet sich mit Hydrazin zu 3-Isopropyl-4-phenyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2$.

7. ***1¹.4¹-Dioxo-1.4-dipropyl-benzol, 1.4-Dipropionyl-benzol*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und Zinkdiäthyl, beide gelöst in absol. Äther (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1850). — Nadeln (aus Äther). F: 220°. — Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin.

8. ***2¹.4¹-Dioxo-1.3-dimethyl-2.4-diäthyl-benzol, 2.4-Diacetyl-m-xylol*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 2.4-Dimethyl-acetophenon aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3 + CS_2$ (V. MEYER, PAVIA, *B.* **29**, 2566). — Krystalle (aus Ligroin). F: 108° (V. M., P.), 110° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1562). Kp: 306° (V. M., P.). — $C_{12}H_{14}O_2 + H_3PO_4$. F: 109°; schwer löslich in Äther; luftbeständig (K., L.).

9. ***2.6.9-Trimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(1.5 oder 2.6)-dion-(4.8)***

```
              CH3·C=-C  -   CO          CH3·C— CH———CO
C12H14O2 =    H2C HC·CH3 CH2     oder   HC  HC·CH3  CH
              OC——C===—C·CH3            OC——CH      C·CH3
```

oder entsprechende Enolformeln.

a) Höher schmelzende Form. *B.* Beim Kochen von Äthyliden-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 813) mit wäßr. Salzsäure, neben dem niedriger schmelzenden Isomeren (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2150). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136°. Kp_{754}: 320°; Kp_{15}: 210°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich in Wasser, unlöslich in Äther.

b) Niedriger schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf die Chloroformlösung des Äthyliden-bis-acetylacetons unter Kühlung, sowie bei der Destillation des letzteren im Vakuum (KN., *B.* **36**, 2151). — F: 64°. Kp_{15}: 155°; Kp_{754}: 280°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1⁵-metho-hexyl]-benzol, δ.ζ-Dioxo-β-methyl-ζ-phenyl-hexan, ω-Isovaleryl-acetophenon*** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetophenon, Äthylisovalerianat und Natriumäthylat (STYLOS, *B.* **20**, 2181). — Ölig. Kp_{30}: 183—184°.

2. ***1¹.1³-Dioxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-pentyl]-benzol, γ.ε-Dioxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [Trimethylacetyl]-benzoyl-methan, ω-Trimethylacetyl-acetophenon*** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 15-stdg. Kochen von Benzalpinakolindibromid $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ mit 2 Mol.-Gew. KOH in 6%iger absol.-alkoh. Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2272). — Flüssig. Kp_{25}: 161—165°. Mischbar mit Alkohol und Äther. Kaum löslich in Natronlauge. Färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot. — Gibt mit Brom ein Monobromderivat (s. u.). Wird bei 2-tägigem Kochen mit Alkali in Acetophenon, Trimethylessigsäure, Pinakolin und Benzoesäure gespalten. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht 5 oder 3-tert.-Butyl-1.3- oder 1.5-diphenyl-pyrazol.

[Trimethylacetyl]-benzoyl-brommethan $C_{13}H_{15}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf [Trimethylacetyl]-benzoyl-methan in Chloroform (V., K., *B.* **30**, 2272). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 106°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda. — Spaltet beim Kochen mit Alkali ω-Brom-acetophenon ab.

3. ***2¹.4¹-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-diäthyl-benzol, eso-Diacetyl-mesitylen*** $C_{13}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt allmählich und unter Kühlung ein Gemisch aus 5 g Mesitylen, 12,5 g Acetylchlorid und 75 g CS_2 mit 30 g $AlCl_3$ und kocht 1 Stde. (V. MEYER, *B.* **29**, 1413; V. M., PAVIA, *B.* **29**, 2566). Aus eso-Propionyl-mesitylen und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Prismen (aus Ligroin). F: 46°; Kp: 310° (korr.) (V. M.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure Mesitylen (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1563). — $C_{13}H_{16}O_2 + 2AlBr_3$. *B.* Aus $AlBr_3$ und eso-Diacetyl-mesitylen in CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 251). Rötlichgelbes Pulver, welches aber seine Farbe wahrscheinlich einer Verunreinigung verdankt. Unlöslich in CS_2, schwer löslich in heißem Benzol.

eso-Bis-chloracetyl-mesitylen $C_{13}H_{14}O_2Cl_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 1 Tl. Mesitylen und 3 Tln. Chloracetylchlorid in 15 Tln. CS_2 durch 6 Tle. $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 1, S. 7). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133—133,5° (B.). Löslich in ca. 38 Tln. Äther, in ca. 10 Tln. kochendem Alkohol und ca. 180 Tln. Alkohol von 21°; unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (B.). — Liefert beim Eintragen in ein gekühltes Gemisch von konz. Schwefel- und Salpetersäure Dinitromesitylencarbonsäure; läßt man die Reaktion zu heftig werden, so entsteht viel Trinitromesitylen (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1827). Beim Eintragen in Brom bildet sich unter Entwicklung von HBr eine Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ oder $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$ (S. 691) (K.,

H.). Bleibt beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure auf 150° unverändert (B.). Gibt kein Oxim (B.). — $C_{13}H_{14}O_2Cl_2 + 2AlBr_3$. Hellgelbe Platten. Schwer löslich in heißem CS_2 und Benzol (KOHLER, *Am.* **27**, 253).

Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ oder $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$. *B.* Durch Lösen von 10 g eso-Bis-chloracetyl-mesitylen in 40—50 g Brom unter Kühlung (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1828). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 162—163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. — Liefert mit Phenylhydrazin eso-Brom-eso-bis-chloracetyl-mesitylen (s. u.).

eso-Brom-eso-bis-chloracetyl-mesitylen $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br = (CH_3)_3C_6Br(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf eine Benzollösung der Verbindung $C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ oder $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$ (s. o.) (K., H., *B.* **34**, 1829). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***1[1].1[3]-Dioxo-1-n-octyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-phenyl-octan, ω-n-Capronyl-acetophenon*** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von verd. Schwefelsäure auf α-Oxo-α-phenyl-β-octin (S. 394) (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **131**, 710; *Bl.* [3] **25**, 307). — Kp_{18}: 185—186°.

2. ***1[3].3[3]-Dioxo-1.3-dibutyl-benzol, m-Xylylen-diaceton*** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen des m-Xylylen-bis-acetessigesters mit Barytwasser auf dem Wasserbade, neben β.β'-m-Phenylen-dipropionsäure (SSOLONINA, Ж. **36**, 1239; *C.* **1905** I, 343). — Nicht ganz rein dargestellt. Kp_{23}: 202—207°. n_D^{20}: 1,50702.

Disemicarbazon $C_{16}H_{24}O_2N_6 = C_{14}H_{18}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. F: 184° (Zers.) (Ss.).

3. ***1[3].4[3]-Dioxo-1.4-dibutyl-benzol, p-Xylylen-diaceton*** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen des p-Xylylen-bis-acetessigesters mit Barytwasser auf dem Wasserbade, neben der Säure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (SSOLONINA, Ж. **36**, 1225; *C.* **1905** I, 342). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Disemicarbazon $C_{16}H_{24}O_2N_6 = C_{14}H_{18}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Amorph. F: 209°; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Ss.).

4. ***4[1].6[1]-Dioxo-1.2.3.5-tetramethyl-4.6-diäthyl-benzol, 1.2.3.5-Tetramethyl-4.6-diacetyl-benzol, eso-Diacetyl-isodurol*** $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_6(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2.3.5-Tetramethyl-benzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, V. MEYER, *B.* **28**, 3213). — Seideglänzende Täfelchen (aus Äther). F: 121°. Kp: 312—317°.

5. ***3[1].6[1]-Dioxo-1.2.4.5-tetramethyl-3.6-diäthyl-benzol, 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diacetyl-benzol, eso-Diacetyl-durol*** $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_6(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man fügt allmählich und unter Kühlung 6 g $AlCl_3$ zur Lösung von 1 g 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol und 2,5 g frisch destilliertem Acetylchlorid in 15 ccm CS_2, erhitzt noch 15 Minuten lang zu gelindem Sieden und verjagt dann rasch den CS_2 (BAUM, V. MEYER, *B.* **28**, 3213; **29**, 847). — Glänzende Blättchen (aus Äther). F: 178°. Kp: 323—326°.

8. 2[1].4[1]-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-dipropyl-benzol, eso-Dipropionyl-mesitylen

$C_{15}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesitylen oder eso-Acetyl-mesitylen und Propionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101—102°. Kp: 327° (korr.).

9. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{22}O_2$.

1. ***2[1].4[1]-Dioxo-1.2.3.4.5-pentaäthyl-benzol, 1.3.5-Triäthyl-2.4-diacetyl-benzol*** $C_{16}H_{22}O_2 = (C_2H_5)_3C_6H(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus symm. Triäthylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, FRITZ, BECK, *B.* **32**, 1125). — Derbe Krystalle (aus Ligroin). F: 77° (G., F., B.). Kp_{28}: 188—190° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 396). — Liefert beim Kochen mit Phosphorsäure symm. Triäthylbenzol (KL., LICKROTH, *B.* **32**, 1564).

2. ***3[1].6[1]-Dioxo-1.2.4.5-tetramethyl-3.6-dipropyl-benzol, 1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-dipropionyl-benzol, eso-Dipropionyl-durol*** $C_{16}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_6(CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, V. MEYER, *B.* **28**, 3214; **29**, 848). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°. Kp: 330—335°.

3. ***5.5'-Dioxo-3.3.3'.3'-tetramethyl-di-[cyclohexen-(6)-yl]*** $C_{16}H_{22}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CO——CH\end{matrix}>C\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH——CO\end{matrix}>CH_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Reduktion von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium in feuchtem Äther, neben 1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(3) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **91**, 70). — Tiefgelbe Nadeln (aus Methylalkohol oder Petroläther). F: 178°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Liefert mit Brom unter HBr-Entwicklung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 165°.

Disemicarbazon $C_{18}H_{28}O_2N_6 = C_{16}H_{22}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 273°; unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (C., R., *Soc.* **91**, 71).

10. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{24}O_2$.

1. ***2¹.4¹-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-dibutyl-benzol, eso-Dibutyryl-mesitylen*** $C_{17}H_{24}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesitylen und Buttersäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Krystalle (aus Äther). F: 36°. Kp_{18-20}: 195°; Kp: 338—339°.

2. ***2¹.4¹-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-diisobutyl-benzol, eso-Diisobutyryl-mesitylen*** $C_{17}H_{24}O_2 = (CH_3)_3C_6H[CO\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Mesitylen und Isobuttersäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1285). — Gelbliches Öl. Kp: 331—332°.

11. 2¹.4¹-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-diisoamyl-benzol, eso-Diisovaleryl-mesitylen $C_{19}H_{28}O_2 = (CH_3)_3C_6H[CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$.

B. Aus Mesitylen und Isovaleriansäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Krystalle. F: 55°. Kp_{18-20}: 210—211°.

12. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{30}O_2$.

1. ***Dieucarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$ [1]).

a) α-Dieucarvelon. *B.* Entsteht bei der Reduktion des Eucarvons (S. 151) sowie des Carvonhydrochlorids (S. 75) und -hydrobromids (S. 76) mit Zinkstaub und wäßr.-alkoh. Natronlauge; daneben entstehen zwei isomere Dieucarvelone vom Schmelzpunkt 128° und 142° und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 110—112° (inakt. γ-Dicarvelon ?) (WALLACH, LÖHR, LIPCZYNSKI, *A.* **305**, 234; vgl. W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. — Liefert ein Phenylhydrazon und ein Oxim, aber kein festes Hydrobromid.

b) β-Dieucarvelon [2]). *B.* s. o. bei der α-Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (W., Lö., Li., *A.* **305**, 237).

c) γ-Dieucarvelon. *B.* s. o. bei der α-Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (W., Lö., Li., *A.* **305**, 236).

2. ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropenyl-dicyclohexyl, α-Dicarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Dihydrocarvon bei der Reduktion von Carvon mit Zinkstaub und Alkali in alkoh.-wäßr. Lösung oder mit Zinkstaub und Essigsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* **279**, 379; W., LÖHR, *C.* **1898 I**, 572; W., Lö., LIPCZYNSKI, *A.* **305**, 225). Entsteht zu etwa 10%, neben anderen dimolekularen Produkten, bei der Reduktion von Carvon mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam (HARRIES, *B.* **32**, 1316; H., KAISER, *B.* **32**, 1323). —

```
    CH3            CH3
OC<CH>CH—HC<CH>CO
H2C      CH2  H2C      CH2
    CH             CH
CH3·C:CH2    CH2:C·CH3
```

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bringt WALLACH (*A.* **403**, 105) für α- und β-Dieucarvelon die Formel

```
        /CO·CH2·C(CH3)2
CH3·HC<          |
        \CH · CH·CH
          |       |
        /CH · CH·CH
CH3·HC<          |
        \CO·CH2·C(CH3)2
```

und für γ-Dieucarvelon die Formel

```
        /CO·CH2·C(CH3)2
CH3·HC<          |
        \CH·CH : CH
          |
        /CH·CH : CH
CH3·HC<          |
        \CO·CH2·C(CH3)2
```

in Vorschlag.

[2]) Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WALLACH (*A.* **403**, 103) sichergestellt.

Krystalle (aus Alkohol), vierseitige Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt der aktiven Formen: 148—149°, der inaktiven Form: 120—121° (W., Lö., Li.).

α-Dicarvelon aus d-Carvon (D-α-l-Dicarvelon) ist linksdrehend; 1 g löst sich in 4—4,4 ccm siedendem absol. Alkohol (H., K.); $[\alpha]_D^{20}$: —73,92° (in Chloroform; p = 1,5) (W., Lö., Li.); α-Dicarvelon aus l-Carvon (L-α-d-Dicarvelon) ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{14}$: +73,28° (in Chloroform; p = 1,471) (W., Lö., Li.).

α-Dicarvelon wird durch Natrium und Alkohol zu Dicarvelol $C_{20}H_{34}O_2$ (Bd. VI, S. 953) reduziert (H., K.). Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff auf α-Dicarvelon entsteht α-Dicarvelon-bishydrobromid, das mit alkoh. Kali β-Dicarvelon liefert (W., Lö., Li.). Beim Lösen von α-Dicarvelon in konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht γ-Dicarvelon (W., Lö., Li.).

α-Dicarvelon-dioxim $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{30}(:N\cdot OH)_2$. Körnige Krystalle (aus heißem Äther). Das Oxim aus aktivem α-Dicarvelon schmilzt bei 223°; das Oxim des inaktiven α-Dicarvelons schmilzt bei 287° (unter Zers.) und ist schwerer löslich als das aktive (W., Lö., Li., *A.* **305**, 227). — Acetylderivate. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt der Verbindung aus aktivem Oxim: 187°, derjenigen aus inaktivem: 166°.

3. ***β-Dicarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 334. — *B.* Aus α-Dicarvelon-bishydrobromid (S. 599) (durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (W., Löhr, *C.* **1898** I, 572; W., Lö., Lipczynski, *A.* **305**, 229). — Krystalle. Schmelzpunkt der aktiven Formen: 207°, der inaktiven Form: 168°.

```
      CH3               CH3
      ·                 ·
OC·—CH—CH—HC—CH—CO
 |          |    |          |
H2C     CH  HC     CH2
    \  /    |    |     /
     CH     |    |    CH
     |      |    |    |
(CH3)2C—        —C(CH3)2
```

D-α-l-Dicarvelon gibt D-β-d-Dicarvelon; $[\alpha]_D^{21,5}$: +79,18° (in Chloroform; p = 1,854); L-α-d-Dicarvelon gibt L-β-l-Dicarvelon; $[\alpha]_D^{14,3}$: —82,66° (in Chloroform; p = 1,757).

Liefert mit Bromwasserstoff α-Dicarvelon-bishydrobromid. Verbindet sich mit Phenylhydrazin langsamer als α-Dicarvelon. Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure unter Bildung von γ-Dicarvelon.

4. ***3.3'-Dioxo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-di-[cyclohexen-(4)-yl], γ-Dicarvelon*** $C_{20}H_{30}O_2$ = Zur Konstitution vgl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 334. — *B.* Aus α- oder β-Dicarvelon durch Lösen in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (W., Löhr, *C.* **1898** I, 572; W., Lö., Lipczynski, *A.* **305**, 230). — Krystalle (aus Alkohol). Die aktive Form schmilzt bei 126°, die inaktive bei 112°.

```
    CH3                 CH3
    ·                   ·
OC—CH—CH——HC—CH—CO
 |           |    |           |
HC=  C —CH2  H2C— C =CH
     ·                 ·
(CH3)2CH             HC(CH3)2
```

D-γ-l-Dicarvelon aus D-α-l-Dicarvelon zeigte $[\alpha]_D^{21}$: —213,4° (in Chloroform; p = 1,564); D-γ-l-Dicarvelon aus D-β-d-Dicarvelon zeigte $[\alpha]_D^{18}$: —201,8° (in Chloroform; p = 1,551). L-γ-d-Dicarvelon zeigt $[\alpha]_D^{11}$: +236,8° (in Chloroform; p = 1,532).

γ-Dicarvelon verbindet sich anscheinend nicht mit Phenylhydrazin.

5. ***3-[d-Campheryl-(3)]-d-campher, Di-d-campheryl, Di-d-campher, „Dicamphandion"*** $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: Oddo, *G.* **35** I, 14. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Campher (Oddo, *G.* **27** I, 205; *R. A. L.* [5] **6** I, 226), besser aus α-Brom-campher (O., *G.* **27** I, 150, 159; vgl. *G.* **23** II, 314; Höchster Farbw., D. R. P. 94498; *Frdl.* **4**, 1310) durch Einw. von Natrium in siedendem Toluol und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser. Neben anderen Produkten durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther, weniger gut in heißem Toluol, und Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Wasser (Malmgren, *B.* **36**, 2611, 2616). Durch Reduktion von Dicamphochinon (S. 708) oder Isodicamphochinon (Syst. No. 2674) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (O., *G.* **27** I, 160; vgl. *G.* **23** II, 326). — Geruchlose weiße Prismen (aus Ligroin). F: 165—166° (O., *G.* **27** I, 160). Destilliert unter teilweiser Zersetzung bei ca. 350° (O., *G.* **27** I, 162). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser (O., *G.* **23** II, 329). $[\alpha]_D^{17}$: —28° 4' (in 5%iger benzolischer Lösung) (O., *G.* **27** I, 162). — Erhitzt man in Toluol gelösten Dicampher unter Ausschluß der Luft (im Wasserstoffstrom) mit Natrium und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht ein Gemisch von Campher und Borneol, während man außerdem noch Dicamphochinon und ein Gemisch von Säuren erhält, wenn man die Reaktion bei Luftzutritt vor sich gehen läßt (O., *R. A. L.* [5] **6** I, 145). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf ca. 200° entsteht Dicamphochinon (O., *G.* **27** I, 169). Dicampher ist löslich in konz. Schwefelsäure und

```
H2C·C(CH3)—CO    OC·C(CH3)—CH2
 |   C(CH3)2  |    |  C(CH3)2  |
H2C·CH———CH—HC·CH———CH2
```

Salpetersäure, durch Wasser wieder fällbar (O., *G.* **23** II, 329). Beim Kochen mit Hydrazinhydrochlorid in essigsaurer Lösung entsteht das „Dicamphanazin" $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot N:C\\ | \quad\quad | \\ CH — HC\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$ (Syst. No. 3484) (O., *G.* **27** I, 164). Mit Phenylhydrazin wird das Monophenylhydrazon (Syst. No. 1970) gebildet (O., *G.* **27** I, 163).

„Pernitroso-dicampher" $C_{20}H_{30}O_4N_4$. Das Silbersalz zersetzt sich spontan unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung einer Verbindung $C_{20}H_{26}O_4N_4$ (s. u.) (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 44).

Verbindung $C_{20}H_{26}O_4N_4$. *B.* Aus dem Silbersalz des Pernitroso-dicamphers durch spontane Zersetzung (A., C., F., *R. A. L.* [5] **18** II, 44). — Krystalle. F: 153°.

3.3'-Dibrom-di-d-campher $C_{20}H_{28}O_2Br_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \quad OC\\ | \quad\quad | \\ CBr — BrC\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$. Ungewiß, ob sterisch zu obigem Di-d-campher gehörig. — *B.* Neben α-Brom-campher aus α.α'-Dibromcampher mit 1 At.-Gew. Natrium in siedendem Äther (ODDO, *G.* **27** II, 126). — Nadeln (aus Ligroin). Riecht ähnlich wie α-Brom-campher. F: 128—129°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, weniger in Eisessig. — Spaltet leicht HBr ab.

13. 2[1].4[1]-Dioxo-1.3.5-trimethyl-2.4-diönanthyl-benzol, eso-Diönanthoylmesitylen $C_{23}H_{36}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesitylen und Önanthoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEIL, *B.* **30**, 1286). — Gelbes Öl. Kp_{18-20}: 255°.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_6O_2$.

1. ***1.2-Dioxo-hydrinden, Indandion-(1.2), α.β-Diketo-hydrinden*** $C_9H_6O_2$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>CO$.

β-Oxim, 2-Oximino-hydrindon-(1) $C_9H_7O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer kalten eisessigsauren Lösung von α-Hydrindon mit einer wäßr. Natriumnitritlösung (KIPPING, *Soc.* **65**, 492). — *Darst.* Man versetzt 10 g α-Hydrindon, gelöst in 20 ccm Alkohol, unter Kühlung mit 10 g Isoamylnitrit und 2 ccm starker Salzsäure, läßt das Gemisch sich freiwillig auf 50° erwärmen und wäscht das nach $^1/_2$-stdg. Stehen (wobei die Temperatur nicht über 60° steigen darf) abgesaugte Produkt mit eiskaltem verd. Alkohol (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2604). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Beginnt bei ca. 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei ca. 210° (G., ST.). Löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe (K.; G., ST.). — Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure (PETERS, *B.* **40**, 240). Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure entsteht 2-Amino-hydrindon-(1) (G., ST.). Wird von Salzsäure und Essigsäure in der Kälte nicht verändert, in der Hitze zersetzt (P.). Konz. Schwefelsäure bei 0° liefert Homophthalamidsäure $C_6H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (P.). Gibt mit Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon des α.β-Diketo-hydrindens (Syst. No. 1971) (G., ST.). — $NaC_9H_6O_2N$. *B.* Man löst das 2-Oximino-hydrindon-(1) in wenig Natriumäthylat und fällt mit Alkohol-Äther (REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 248). Hellkanariengelbe Prismen (aus kaltem Alkohol). Rhombisch (POPE, *Soc.* **71**, 248). Löslich in heißem Methylalkohol, fast unlöslich in trocknem Äther, Chloroform, Petroläther. Wandelt sich in der Hitze in eine scharlachrote Modifikation um, die beim Liegen an der Luft wieder in die gewöhnliche gelbe übergeht.

2. ***1.3-Dioxo-hydrinden, Indandion-(1.3), α.γ-Diketo-hydrinden*** bezw. ***1-Oxy-3-oxo-inden, Inden-(1)-ol-(1)-on-(3), Oxyindon*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(OH)\end{smallmatrix}>CH$. *B.* Man versetzt das Dinatriumsalz der α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure (Syst. No. 1319) mit verd. Salzsäure und erwärmt den entstehenden Brei (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 954) oder man löst deren Äthylester in verd. Alkali und säuert die Lösung an (W. WISLICENUS, *A.* **246**, 351). Durch Einw. von kaltem Wasser auf die aus α-Naphthochinon und flüssigem N_2O_3 entstehende Verbindung $C_9H_4O_5N_2$ (S. 726), neben Anhydrobisdiketohydrinden (Syst. No. 704) (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 546). Durch Übersättigen der heißen, bei der Oxydation von Bisdiketohydrinden (Syst. No. 724) mit H_2O_2 erhaltenen Lösung mit Schwefelsäure (GA., LEUPOLD, *B.* **31**, 1166). Neben Dibromdiketohydrinden (S. 698) durch Kochen von Bromdiketohydrinden (S. 697) oder dessen β-Carbonsäureäthylester (Syst. No. 1319) mit der 10-fachen Menge Wasser, bis eine gelbliche Färbung auftritt (FLATOW, *B.* **34**, 2147). Durch Lösen des Monoanils (Syst. No. 1604) oder des Monobenzyl-

imids (Syst. No. 1695) des α.γ-Diketo-hydrindens (Syst. No. 1604) in rauchender Salzsäure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2428). — *Darst.* Man löst das Natriumsalz des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters in möglichst wenig siedendem Wasser, kühlt auf 70—75° ab und zersetzt mit verd. Schwefelsäure, worauf sich das Diketohydrinden sofort rein und fast quantitativ abscheidet (KAUFMANN, *B.* **30**, 385). — Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung; sehr schwer löslich in kaltem Ligroin und in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol (WI., *A.* **246**, 351). Löst sich mit intensiv gelber Farbe in verd. Natronlauge oder Soda (WI., *A.* **246**, 352). — Gibt bei andauerndem Erhitzen auf 120—125° Anhydrobisdiketohydrinden (WI., KÖTZLE, *A.* **252**, 77) und Tribenzoylenbenzol (Syst. No. 712) (v. KOSTANECKI, ŁĄCZKOWSKI, *B.* **30**, 2143; WI., *B.* **31**, 2936). Bei der Oxydation von α.γ-Diketo-hydrinden in alkal. Lösung mit Kaliumpersulfat oder H_2O_2 entstehen Isoäthindiphthalid (9.10-Dioxy-naphthacenchinon, Syst. No. 811) und andere Produkte (GA., LEU., *B.* **31**, 1285; vgl. auch KAU., *B.* **30**, 386). α.γ-Diketo-hydrinden wird durch Kochen mit Wasser oder mit verd. Alkalien oder Säuren in Anhydrobisdiketohydrinden umgewandelt (WI., KÖTZLE). Löst man α.γ-Diketo-hydrinden in Natronlauge, versetzt mit $NaNO_2$ und gießt in verd. Schwefelsäure, so scheidet sich das β-Oxim des Triketo-hydrindens ab (WI., *A.* **246**, 353). Die Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrindens liefert mit Sublimat [Indandion-(1.3)-yl-(2)]-quecksilberchlorid (Syst. No. 2353) (PETERS, *B.* **40**, 239). α.γ-Diketo-hydrinden reagiert mit Chloroform in Gegenwart von Natriumäthylat

I. [Strukturformel: C_6H_4-Ring, CO, C=CH, C=N, C_6H_4-Ring] II. $C_6H_4<$ C═C$<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ / O / C═C$<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$

unter Bildung von Methenyl-bis-diketohydrinden (Syst. No. 725) (KÖTZ, ZÖRNIG, *J. pr.* [2] **74**, 441). Verbindet sich mit Benzaldehyd zu α.γ-Diketo-β-benzal-hydrinden (WI., KÖTZLE, *A.* **252**, 75). Analoge Produkte liefert die Kondensation z. B. mit o-, m- und p-Oxy-benzaldehyd (v. KOSTANECKI, ŁĄCZKOWSKI, *B.* **30**, 2139), mit Protocatechualdehyd (v. KO., *B.* **30**, 1185), mit p-Dimethylamino-benzaldehyd (NOELTING, BLUM, *B.* **34**, 2467). Dagegen entsteht beim Kochen mit o-Amino-benzaldehyd in Alkohol die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3190) (NOE., BL.). α.γ-Diketo-hydrinden liefert mit Dibrom- oder Dijod-diketo-hydrinden und Natriumäthylat in Alkohol Trisdiketohydrinden $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C\left[CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4\right]_2$ (Syst. No. 734) (FL.). Kondensiert sich mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Acetanhydrid zu der Verbindung der Formel II (Syst. No. 2503) (MARCHESE, *G.* **37** II, 304). Kondensiert sich mit Äthoxymethylenacetessigester in Natriumcarbonatlösung zu der Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CH\colon C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1343) (ERRERA, CASARDI, *G.* **35** I, 1). Diazobenzol erzeugt Triketohydrinden-β-phenylhydrazon (Syst. No. 1976) $C_9H_4O_2\colon N_2H\cdot C_6H_5$ (WI., REITZENSTEIN, *A.* **277**, 363).

Dioxim $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{C(:N\cdot OH)}>CH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von α.γ-Diketo-hydrinden mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 74). Bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methenyl-bis-diketohydrinden mit 8 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und einer wäßr. 15%igen Lösung von etwa 25 Mol.-Gew. KOH bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit (ERRERA, *G.* **33** II, 152). — Farblose nadelförmige Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 225° (W., K.; E.). Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol (W., K.).

2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden, 2-Chlor-indandion-(1.3), β-Chlor-α.γ-diketo-hydrinden bezw. 2-Chlor-1-oxy-3-oxo-inden, 2-Chlor-inden-(1)-ol-(1)-on-(3), Chlor-oxy-indon $C_9H_5O_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHCl$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CCl$. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure und etwas Alkohol auf sein Monomethylimid [2-Chlor-1-methylamino-inden-(1)-on-(3), S. 696] oder auf 2-Chlor-1-dimethylamino-inden-(1)-on-(3) (Syst. No. 1873); man fällt mit Wasser (ZINCKE, *B.* **20**, 1271). Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und alkoh. Natronlauge in der Kälte; man fällt die Lösung nach einem Tag durch verd. Salzsäure (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 149). Bei der Einw. von Natronlauge auf 2.2-Dichlor- (oder 2-Chlor-2-brom-)1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2384). Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Kali auf 2-Chlor-2-brom-1.3-dioxo-hydrinden (Z., G.). — Atlasglänzende breite Blättchen (aus verd.-alkoh. Salzsäure). F: 114°; löst sich in Alkalien mit roter Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt (Z., *B.* **20**, 1271). — Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung entsteht β.β-Dichlor-α.γ-diketohydrinden (S. 696) (Z., *B.* **21**, 501). Liefert beim Erwärmen mit Anilin das Monoanil (Z., *B.* **20**, 1271; R., H.).

Dimethylacetal $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)_2\\CO\end{matrix}>CHCl$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)_2\\C(OH)\end{matrix}>CCl$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und Natriummethylatlösung (GLAWE, *B.* **35**, 2939).

Monomethylimid $C_{10}H_8ONCl = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>CHCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man übergießt 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) mit Alkohol und gibt Methylamin hinzu (ZINCKE, *B.* **20**, 1270). Entsteht auch aus 2.2.3-Trichlor-hydrindon-(1) und Methylamin (Z., *B.* **20**, 2895). — Lange dunkelrote Nadeln. F: 195°; schwer löslich in Benzol (Z., *B.* **20**, 1270). — Wird durch Salzsäure rasch in Methylamin und 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden zerlegt; ebenso wirkt heißes Alkali (Z., *B.* **20**, 1270).

Monoäthylimid $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot C_2H_5)\\CO\end{matrix}>CHCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Chlorindonmalonester $C_6H_4<\begin{matrix}C-CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ \quad >CCl\\CO\end{matrix}$ und Äthylamin in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2422). Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und Äthylamin in Alkohol (L., W.). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). Zersetzungspunkt: 188°. Die Lösung in alkoh. Kali ist blau.

2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden, 2.2-Dichlor-indandion-(1.3), β.β-Dichlor-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1789. — *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden (ZINCKE, *B.* **21**, 501). Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (S. 721) mit Chlorkalk, neben anderen Produkten (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 736, 744). Man übersättigt eine Lösung von 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Soda mit Essigsäure, gibt Salzsäure hinzu und erwärmt die gebildete 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) mit CrO_3; man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisiert ihn aus verd. Alkohol um (Z., *B.* **21**, 498). — *Darst.* Man löst 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) in überschüssiger 10%iger Sodalösung, leitet langsam Chlor ein, säuert mit Essigsäure an und läßt stehen; die ausgeschiedene 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) oxydiert man direkt durch Erwärmen mit CrO_3 unter Zusatz von etwas Salzsäure (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3227 Anm.; **21**, 2382, 2388), oder man löst 3.3-Dichlor-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 867) in kalter verd. Sodalösung, säuert die Lösung sofort an und verfährt wie oben (Z., G., *B.* **21**, 2382). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure); große Tafeln (aus Äther-Benzin). F: 124° bis 125° (Z.). Unlöslich in verd. Sodalösung (Z., G., *B.* **21**, 2390). — Löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung von Phthalsäure und Formaldehyd (?) (Z., G., *B.* **21**, 2389). Mit alkoh. Kali entsteht o-Dichloracetyl-benzoesäure (Z., G., *B.* **21**, 2389).

2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden, 2.4.5.6.7-Pentachlor-indandion-(1.3) bezw. **2.4.5.6.7-Pentachlor-1-oxy-3-oxo-inden, 2.4.5.6.7-Pentachlor-inden-(1)-ol-(1)-on-(3)** $C_9HO_2Cl_5 = C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCl$ bezw. $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}>CCl$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. Perchlorindon (S. 384) mit 10—12 Tln. Alkohol und 5—6 Tln. 10%iger Natronlauge und fällt die Lösung des entstandenen Natriumsalzes mit Salzsäure (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 257). Bei mehrstündigem Erwärmen von 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden-monoanil (Syst. No. 1604) mit konz. Schwefelsäure; man fällt mit Wasser (Z., G.). Das frisch gefällte Pentachlorindenolon bildet beim Erwärmen mit Wasser ein Hydrat $C_9H_3O_3Cl_5$ (lachsfarbener Niederschlag), das bei 110° allmählich das Wasser wieder abgibt. Die wasserfreie Verbindung stellt ein orangefarbenes Krystallpulver dar; sie schmilzt bei 177°; ist schwer löslich in Äther, Benzin und Chloroform. — Geht bisweilen in eine unlösliche Modifikation über. Besitzt stark saure Eigenschaften, bildet z. B. ein Natriumsalz (s. u.), ein Anilinsalz (Syst. No. 1598). Chlor in Eisessig erzeugt Hexachlor-dioxo-hydrinden (S. 697). Verbindet sich mit Alkoholen, so entsteht mit Methylalkohol die Verbindung $C_{10}H_5O_3Cl_5$ (s. nächstfolgenden Artikel). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat (Syst. No. 750). — $NaC_9H_2O_3Cl_5 + H_2O$ (?) (über H_2SO_4). Rote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (Z., G.).

Monomethylacetal $C_{10}H_5O_3Cl_5 = C_6Cl_4<\begin{matrix}C(OH)(O\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>CHCl$ bezw. $C_6Cl_4<\begin{matrix}C(OH)(O\cdot CH_3)\\C(OH)\end{matrix}>CCl$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden oder dessen Hydrat mit Methylalkohol (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 261). Aus dem Natriumsalz des 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrindens durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Salzsäure (Z., G.). — Rotgelbe lange Nadeln. Verliert oberhalb 110° allmählich $CH_3\cdot OH$.

Monoimid $C_9H_2ONCl_5 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)}{CO}>CHCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Pentachlorcyclopentenon (S. 49) oder aus der Verbindung $C_{10}O_2Cl_8$ (S. 704) beim Stehen mit trocknem NH_3 in Benzol (ZINCKE, MEYER, *A.* **367**, 13). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 205°. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — Beim Erwärmen entsteht 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden.

Hexachlor-1.3-dioxo-hydrinden, Hexachlor-indandion-(1.3), Perchlor-α.γ-diketo-hydrinden $C_9O_2Cl_6 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CCl_2$. *B.* Man leitet Chlor bis zur Sättigung in 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden, das in Eisessig verteilt ist, ein und läßt 1 Tag lang stehen (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 263). — Kurze prismatische Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 155—156°. Leicht löslich in kaltem $CHCl_3$ und Benzol und in heißem Alkohol und Eisessig. — Alkoholisches Kali erzeugt 3.4.5.6-Tetrachlor-2-dichloracetyl-benzoesäure.

2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden, 2-Brom-indandion-(1.3), β-Brom-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHBr$ oder **1-Bromoxy-3-oxo-inden, Bromoxy-indon** $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OBr)}{CO}>CH$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1787. — *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (S. 385) und alkoh.-wäßr. Natronlauge in der Kälte (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 149). Beim Auflösen von 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden oder 2.2-Dibrom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) in Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2395). Beim Kochen von 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester in absol. Alkohol mit der berechneten Menge Wasser (FLATOW, *B.* **34**, 2146). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Benzol-Benzin). F: 118° (Z., G.), 119° (R., H.), 119—120° (F.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Alkalien mit roter Farbe (R., H.). — Läßt man in eisessigsaurer Lösung Chlor bezw. Brom einwirken, so entsteht 2-Chlor-2-brom- bezw. 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden (R., H.; Z., G.). Durch Kochen mit viel Wasser entstehen 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden und 1.3-Dioxo-hydrinden, welche sich schließlich zu Trisdiketohydrinden $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C\left[CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4\right]_2$ umsetzen (F.).

Dimethylacetal $C_{11}H_{11}O_3Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{CO}>CHBr$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{C(OH)}>CBr$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)_2}{C(OBr)}>CH$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) und Natriummethylatlösung (GLAWE, *B.* **35**, 2938). — Krystalle (aus Methylalkohol + wenig Wasser). F: 79°. Leicht löslich.

Diäthylacetal $C_{13}H_{15}O_3Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)_2}{CO}>CHBr$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)_2}{C(OH)}>CBr$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)_2}{C(OBr)}>CH$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) und Natriumäthylatlösung (GLAWE, *B.* **35**, 2939). — Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). F: 60—61°.

Monoäthylimid $C_{11}H_{10}ONBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_2H_5)}{CO}>CHBr$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_2H_5)}{C(OBr)}>CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) und Äthylamin in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2423 Anm.). — Rote Nadeln. Zersetzungspunkt: 151°.

2-Chlor-2-brom-1.3-dioxo-hydrinden, 2-Chlor-2-brom-indandion-(1.3), β-Chlor-β-brom-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_4O_2ClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CClBr$ oder **2-Chlor-1-bromoxy-3-oxo-inden, Chlor-bromoxy-indon** $C_9H_4O_2ClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OBr)}{CO}>CCl$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1790. — *B.* Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2) (S. 721) und Chlorkalklösung (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* **27**, 740). Entsteht neben 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) beim Kochen des Hydrats vom 3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 867) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3227; **21**, 2385). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden mit Brom (Z., *B.* **21**, 501; Z., G., *B.* **21**, 2391). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 150; Z., G., *B.* **21**, 2391). Bei der Oxydation von 2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) durch CrO_3 (Z., G., *B.* **21**,

2383; Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 354). — *Darst.* Man löst 3-Chlor (bezw. 3-Brom)-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in überschüssiger 10%iger Sodalösung, läßt langsam bis zur Entfärbung und Trübung Brom (bezw. Chlor) einwirken, säuert an und läßt kurze Zeit stehen; die ausgeschiedene 2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) oxydiert man direkt durch Erwärmen mit CrO_3 (Z., G., *B.* **20**, 3227 Anm.; **21**, 2382, 2388, 2391). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 146—147° (Z., G., *B.* **21**, 2391). — Löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung von NaOBr und 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden (F.), die dann weiter unter Bildung von Chlordibrommethan und Phthalsäure miteinander reagieren (Z., G., *B.* **21**, 2391; F.).

2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden, 2.2-Dibrom-indandion-(1.3), β.β-Dibrom-α.γ-di-keto-hydrinden $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ oder **2-Brom-1-bromoxy-3-oxo-inden, Brom-bromoxy-indon** $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{C(OBr)}_{CO}>CBr$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1789. — *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von 1 Tl. 1.3-Dioxo-hydrinden mit etwas mehr als 2 Tln. Brom (WISLICENUS, *A.* **246**, 354). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden mit Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 150). Neben 1.3-Dioxo-hydrinden beim Kochen von 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden bezw. von 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1319) mit der 10-fachen Menge Wasser bis zum Auftreten einer gelblichen Trübung (FLATOW, *B.* **34**, 2147). Bei der Oxydation von 2.2-Dibrom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) durch CrO_3 (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2392). Durch Auflösen von 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (S. 384—385) in kalter rauchender Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2427). Durch Behandlung von 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) mit kalter konz. Schwefelsäure (GLAWE, *B.* **35**, 2937). Durch Erwärmen der höherschmelzenden α.β-Dibrom-zimtsäure mit konz. Schwefelsäure auf 110° (GL.). Durch 20-stdg. Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf die niedrigerschmelzende α.β-Dibrom-zimtsäure (GL.). Entsteht neben der Verbindung $[CBr_3\cdot C(:NH)]^2C_6H_4[CO\cdot CO_2H]^1$ (Syst. No. 1315), bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) (KRONFELD, *B.* **17**, 720), oder auf eine salzsaure oder essigsaure Lösung von 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) oder auf 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in Gegenwart von Wasser (Syst. No. 778) (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3217; **21**, 2392). Beim Kochen von 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-Hydrat $C_{10}H_6O_4Br_2$ (S. 868) mit Wasser (Z., G., *B.* **20**, 3221). — *Darst.* Man löst 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) in überschüssiger 10%iger Sodalösung, tröpfelt vorsichtig Brom hinzu, säuert an und läßt kurze Zeit stehen; die ausgeschiedene 2.2-Dibrom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) oxydiert man direkt durch Erwärmen mit CrO_3 (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3227 Anm.; **21**, 2382, 2388), oder man löst 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 868) in kalter verd. Sodalösung, säuert die Lösung sofort an und verfährt wie oben (Z., G., *B.* **21**, 2382, 2386). — Blätter (aus Alkohol oder Eisessig). F: 175° (SCH.), 176° (Z., G., *B.* **20**, 3219; **21**, 2392), 176—177° (WI.), 177° (R., H.), 177—179° (F.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol (WI.). Unlöslich in Wasser (WI.) und in Soda (Z., G., *B.* **20**, 3228). Löst sich in Natronlauge mit gelbroter Farbe (Z., G., *B.* **20**, 3228) unter Bildung von NaOBr und 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden (FLATOW, *B.* **37**, 1789), die sekundär nach einiger Zeit unter Bildung von Phthalsäure und Bromoform miteinander reagieren (Z., G., *B.* **20**, 3228; **21**, 2393; FL.). Reagiert mit 1.3-Dioxo-hydrinden unter Bildung von Tris-diketo-hydrinden (F.).

2.2-Dijod-1.3-dioxo-hydrinden, 2.2-Dijod-indandion-(1.3), β.β-Dijod-α.γ-diketo-hydrinden $C_9H_4O_2I_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CI_2$ oder **2-Jod-1-jodoxy-3-oxo-inden, Jod-jodoxy-indon** $C_9H_4O_2I_2 = C_6H_4<^{C(OI)}_{CO}>CI$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1790. — *B.* Durch Zufügen von 18 g Jod in konz. Jodkaliumlösung zu einer Lösung von 10 g der Natriumverbindung des 1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters in 600 g siedendem Wasser (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2434). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 199° (Zers.). — Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien Jodoform ab.

Verbindung $C_9H_4O_5N_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(N_2O_3)$ s. S. 726.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***1³.1⁴-Dioxo-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-α-butylen, Styrylglyoxal, Cinnamoylformaldehyd*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CHO$.

Styrylglyoxal-ketoxim $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CHO$. *B.* Durch vorsichtiges Erhitzen der aus Styrylglyoxim und NO_2 entstehenden Furoxanverbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot C$——$CH$ ($N \cdot O \cdot N$ >O) (Syst. No. 4637) in Benzol oder Eisessig (MILLS, *Chem. N.* **88**, 227; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 250). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 103—104°; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig, heißem Alkohol, löslich in Äther (M.; H., M.). Löslich in verd. Natronlauge und in verd. Salpetersäure (M.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte (M.; H., M.). Liefert mit Semicarbazid zwei isomere Semicarbazone (?) (s. u.) (M.; H., M.).

Styrylglyoxal-aldoxim, Oximinomethyl-styryl-keton, α′-Isonitroso-α-benzal-aceton $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Benzalaceton mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* **22**, 529). Entsteht auch aus Isonitrosoaceton und Benzaldehyd mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CL., MA.) oder mit Natronlauge (HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 248). — Prismen (aus Äther). F: 143—144° (CL., MA.). — Zersetzt sich beim Stehen (CL., MA.). Liefert mit NO_2 in Äther das Pseudonitrol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH)(NO_2)$ (Syst. No. 1296) (H., MI.; MI., *Chem. N.* **88**, 227). Mit Hydroxylamin in Methylalkohol entsteht das Dioxim $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$ (H., MI.; MI.).

Styrylglyoxaldioxim, Styrylglyoxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus α′-Isonitroso-α-benzal-aceton und Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (MILLS, *Chem. N.* **88**, 227; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 248). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 201—202°; löslich in Eisessig, sonst schwer löslich (M.; H., M.). — Liefert mit NO_2 in absol. Äther die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot C$——$CH$ ($N \cdot O \cdot N$ >O) (Syst. No. 4637) (M.; H., M.).

Styrylglyoxal-aldoxim-semicarbazon, α′-Isonitroso-α-benzal-aceton-semicarbazon $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* In geringer Menge bei mehrwöchigem Stehen von α′-Isonitroso-α-benzal-aceton mit Semicarbazidsalz und Kaliumacetat in wäßr. Alkohol (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4720). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 197° (Zers.).

Styrylglyoxal-ketoxim-semicarbazone $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?).

a) Niedriger schmelzendes Styrylglyoxal-ketoxim-semicarbazon. *B.* Entsteht neben dem höher schmelzenden Semicarbazon aus Styrylglyoxal-ketoxim und Semicarbazid (MILLS, *Chem. N.* **88**, 227; HARRIES, M., *A.* **330**, 251). — Nadeln. F: 225—226°; leicht löslich in kaltem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Aceton.

b) Höher schmelzendes Styrylglyoxal-ketoxim-semicarbazon. *B.* Siehe die niedriger schmelzende Verbindung. — F: 242°; unlöslich; wird von heißem Eisessig zersetzt.

[3-Nitro-styryl]-glyoxal-aldoxim, α′-Isonitroso-α-[3-nitro-benzal]-aceton $C_{10}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Isonitrosoaceton und m-Nitro-benzaldehyd durch warme Natronlauge (MILLS, *Chem. N.* **88**, 237; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 252). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (Zers.) (M.; H., M.). Leicht löslich in Äther, Aceton, etwas weniger in Eisessig, Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform (H., M.). Löslich in verd. Natronlauge (M.). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin das Phenylhydrazonoxim, mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin das Bis-phenylhydrazon des [3-Nitro-styryl]-glyoxals (Syst. No. 1971).

[3-Nitro-styryl]-glyoxal-dioxim, [3-Nitro-styryl]-glyoxim $C_{10}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von α′-Isonitroso-α-[3-nitro-benzal]-aceton mit freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (MILLS, *Chem. N.* **88**, 237; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 253). — Weißes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 220° (M.; H., M.). Löslich in Eisessig, unlöslich in absol. Alkohol (M.).

[3-Nitro-styryl]-glyoxal-aldoxim-semicarbazon, α′-Isonitroso-α-[3-nitro-benzal]-aceton-semicarbazon $C_{11}H_{11}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf α′-Isonitroso-α-[3-nitro-benzal]-aceton (MILLS, *Chem. N.* **88**, 237; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 254). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196—197° (M.; H., M.).

2. ***1.2-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), α¹.β¹-Diketo-tetrahydronaphthalin, β-Naphthochinon-dihydrid*** $C_{10}H_8O_2$, = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}$.

3.4-Dichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), β².α²-Dichlor-α¹.β¹-diketo-tetrahydronaphthalin, β-Naphthochinon-dichlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CHCl\cdot CHCl}$. Hydrat $C_{10}H_6O_2Cl_2 + 2H_2O$. *B.* Man suspendiert 1 Tl. β-Naphthochinon in 10 Tln. Eisessig, leitet Chlor ein und gießt auf 30 Tle. Eis (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* **27**, 2759). — Blätter und flache Nadeln. Gibt das Wasser über Schwefelsäure oder $CaCl_2$ nicht ab. Schmilzt bei 86° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, schwer in $CHCl_3$. — Mit Chlorkalk entsteht α.α-Dichlor-β-oxy-hydrozimtsäure-o-carbonsäure. Mit Natronlauge entsteht 2-[β-Chlor-vinyl]-phenylglyoxylsäure. Schweflige Säure erzeugt 3-Chlor-1.2-dioxy-naphthalin.

3.4-Dichlor-1.2-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, s. Bd. VI, S. 975.

3.3.4-Trichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), β².β².α²-Trichlor-α¹.β¹-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_5O_2Cl_3 = C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CHCl\cdot CCl_2}$. Hydrat $C_{10}H_5O_2Cl_3 + 2H_2O$. *B.* Man suspendiert 1 Tl. β-Naphthochinon in 10—12 Tln. Eisessig, übersättigt, ohne zu kühlen mit Chlor, läßt 2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* **20**, 2892). — Große glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 112° unter Verlust von Wasser. — Zerfällt bei 180° in HCl und Dichlor-naphthochinon-(1.2). Natronlauge bewirkt Umwandlung in 2.2.3-Trichlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1082). Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Mit Methylamin entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) (Syst. No. 778). Analog verläuft die Reaktion mit Anilin.

3.3.4-Trichlor-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. **1.2.2-Trichlor-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2)** $C_{10}H_6O_2NCl_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot CO}_{CHCl——CCl_2}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(NO):C\cdot OH}_{CHCl\cdot CCl_2}$. *B.* Man leitet in eine gekühlte Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthol, S. 712) in 8 Tln. $CHCl_3$ Chlor bis zur Sättigung ein und läßt 12 Stdn. stehen (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 150). — Nadeln (aus Benzol-Benzin). Schmilzt unter Schäumen bei 185—186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. — Wird durch Alkalien in HCl und Dichlor-β-naphthochinon-oxim zersetzt.

3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), β².β².α².α²-Tetrachlor-α¹.β¹-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CCl_2\cdot CCl_2}$. *B.* Man verteilt 1 Tl. salzsaures 1-Amino-naphthol-(2) in 10 Tln. Eisessig, leitet, ohne zu kühlen, Chlor ein, läßt 1—2 Tage stehen, fällt mit Wasser, trocknet das gefällte Hydrat bei 100—105° und krystallisiert es aus absol. Äther um (ZINCKE, *B.* **21**, 495; Z., ARNST, *A.* **267**, 328). — Große, glänzende, gelbliche Krystalle (aus absol. Äther). F: 90—91° (Z.; vgl. Z., A., *A.* **267**, 329 Anm.). Leicht löslich mit gelber Farbe in Äther, CS_2, Eisessig, schwerer in Benzin (Z.). — Zerfällt oberhalb 180° in Chlor und Dichlor-β-naphthochinon (Z.). Scheidet aus KI Jod ab unter Bildung von Dichlor-β-naphthochinon (Z.). Wird von $SnCl_2$ oder K_2SO_3 zu 3.4-Dichlor-1.2-dioxy-naphthalin reduziert (Z.). Verbindet sich mit Wasser und mit Alkoholen (Z., A., *A.* **267**, 320). Löst sich in Soda unter Bildung von 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) und wenig 2-Trichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (Z.).

Monohydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO—C(OH)_2}_{CCl_2\cdot CCl_2}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung der wasserfreien Verbindung (s. o.) in heißem Eisessig mit dem gleichen Vol. Wasser (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 321, 328). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). Fängt bei 82—83° zu schmelzen an.

Dihydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4 + 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH)_2\cdot C(OH)_2}_{CCl_2——CCl_2}$. *B.* Beim Umkrystallisieren des Trihydrats aus Äther + Ligroin (Z., A., *A.* **267**, 329). — Nadeln. F: ca. 90°.

Trihydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4 + 3H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH)_2\cdot C(OH)_2}_{CCl_2——CCl_2} + H_2O$ (?). *B.* Beim Fällen der Lösung der wasserfreien Verbindung in Eisessig mit viel Wasser (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 330). — Große Nadeln (aus wasserhaltigem Äther). Fängt bei 89° an zu schmelzen; die Schmelze wird bei 100° klar.

Monomethylacetal $C_{11}H_8O_3Cl_4 = C_6H_4\langle{CO-C(OH)\cdot O\cdot CH_3 \atop CCl_2\cdot CCl_2}$. *B.* Entsteht als ein $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltendes Hydrat durch Lösen von 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Methylalkohol und Eindampfen der Lösung (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 331). — Feine Nadeln (aus Benzin). F: 88—89°. — Beim Stehen mit Sodalösung entsteht 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylester.

Monoäthylacetal $C_{12}H_{10}O_3Cl_4 = C_6H_4\langle{CO-C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5 \atop CCl_2\cdot CCl_2}$. *B.* Entsteht als ein $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltendes Hydrat durch Lösen von 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Alkohol (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 331). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 103—105°.

3.4-Dichlor-3-brom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. **1.2-Dichlor-2-brom-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2)** $C_{10}H_6O_2NCl_2Br = C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop CHCl-CClBr}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(NO):C\cdot OH \atop CHCl-CClBr}$. *B.* Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (3-Brom-1-nitroso-naphthol-(2), S. 722) und Chlor (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 152 Anm.). — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158° (Zers.). — Alkali erzeugt 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1).

3.4-Dibrom-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\beta^2.\alpha^2$-Dibrom-$\alpha^1.\beta^1$-diketo-tetrahydronaphthalin, β-Naphthochinon-dibromid $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_6H_4\langle{CO-CO \atop CHBr\cdot CHBr}$. *B.* Aus β-Naphthochinon in Chloroform durch Einw. von Brom (ZINCKE, M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2761). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 65° (Zers.). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Eisessig und in Benzin. — Sehr unbeständig; schon in alkoh. Lösung oder beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 3-Brom-naphthochinon-(1.2).

3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. **1.2-Dibrom-4-nitroso-3-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2)** $C_{10}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop CHBr-CHBr}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(NO):C\cdot OH \atop CHBr-CHBr}$. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (α-Nitroso-β-naphthol, S. 712) in $CHCl_3$ mit einem kleinen Überschuß von Brom (BRÖMME, *B.* **21**, 388). — Nädelchen. F: 130—131°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in HBr und 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1).

3.4-Dibrom-1-oxo-2-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. **1.2-Dibrom-3-nitroso-4-oxy-naphthalin-dihydrid-(1.2)** $C_{10}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4\langle{CO-C:N\cdot OH \atop CHBr\cdot CHBr}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(OH)=C\cdot NO \atop CHBr-CHBr}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (β-Nitroso-α-naphthol, S. 715) in $CHCl_3$ mit Brom (FUCHS, *B.* **8**, 1022; BRÖMME, *B.* **21**, 390). — Silberweiße Blättchen. F: 154—155° (B.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroin (F.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in HBr und 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (B.).

3.4-Dichlor-3-nitro-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\beta^2.\alpha^2$-Dichlor-β^2-nitro-$\alpha^1.\beta^1$-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_5O_4NCl_2 = C_6H_4\langle{CO-CO \atop CHCl\cdot CCl\cdot NO_2}$. Hydrat $C_{10}H_5O_4NCl_2 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in ein Gemisch aus 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (S. 723) (bei 100° getrocknet) und $CHCl_3$ (durch Schwefelsäure entwässert) in einem durch eine $CaCl_2$-Röhre verschlossenen Kolben; man verdunstet die klare Lösung über H_2SO_4 im Vakuum (ZINCKE, SCHARFENBERG, *A.* **268**, 298, 301). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). Schmilzt bei 115—116° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Benzin, leicht in $CHCl_3$, Äther und Benzol. — Geht schon beim Verdunsten der Lösung in Eisessig oder Äther in o-[$\alpha.\beta$-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure $O_2N\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ über. Beim Auflösen in Methylalkohol entsteht der Methylester dieser Säure (Z., SCH., *A.* **268**, 303). Durch $SnCl_2$ (+ Eisessig) wird 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) regeneriert

(Z., SCH., A. **268**, 299). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Z., SCH., A. **268**, 299).

3. ***1.3-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, ***$a^1.\beta^2$-Diketo-tetrahydronaphthalin*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{cases}$$

2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), **$\beta^1.\beta^1.a^2.a^2$-Tetrachlor-$a^1.\beta^2$-diketo-tetrahydronaphthalin** $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\CCl_2\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Aus seinem Hydrat (s. u.) bei 100—110° (ZINCKE, EGLY, A. **300**, 180, 190). — Prismen (aus heißem Benzin). F: 92°. Leicht löslich in Benzin. — Macht aus Jodkalium Jod frei. Wird von Zinnchlorür zu 2.4-Dichlor-1.3-dioxy-naphthalin reduziert, von Alkalicarbonat in der Kälte zu [2-Dichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure, von Chlorkalk zu [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure aufgespalten.

Hydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4 + 3H_2O$. *B.* Aus dem 1.3-Dichlor-4-anilino-naphthol-(2) (Syst. No. 1858) mit Chlor bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessiglösung (Z., E., A. **300**, 190). — *Darst.* Durch Lösen von 1 Tl. 1.3-Dioxy-naphthalin in 10 Tln. Eisessig, Sättigen der gut gekühlten Lösung mit Chlor, Abdestillieren nach 24 Stdn. bis zur Hälfte und Versetzen des Rückstandes mit Wasser und etwas Salzsäure (Z., E.). — Krystalle (aus heißem Benzol); farblose Blätter (aus Eisessig durch Zusatz von verd. Salzsäure). Sintert und schmilzt von 80° an. Schäumt bei 100° stark auf. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. Geht bei 100—110° in die wasserfreie Verbindung (s. o.) über.

Monomethylacetal $C_{11}H_8O_3Cl_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CCl_2\\CCl_2 \text{———————} CO\end{matrix}$. Hydrat $C_{11}H_8O_3Cl_4 + 2H_2O$. *B.* Aus dem Hydrat des 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (s. o.) durch Kochen mit wenig Methylalkohol (ZINCKE, EGLY, A. **300**, 195). — Nadelbüschel (aus heißem Benzol). Sintert bei 86° und schmilzt bei 156° zu einer roten Flüssigkeit. — Zersetzt sich bei 160°. Gibt über H_2SO_4 oder im luftverdünnten Raume Wasser und Methylalkohol unter Übergang in das wasserfreie 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) ab.

4. ***1.4-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, ***$a^1.a^2$-Diketo-tetrahydronaphthalin, Naphthochinon-(1.4)-dihydrid-(2.3)***, $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\begin{cases}CO-CH_2\\CO-CH_2\end{cases}$$

2.3-Dichlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), **$\beta^1.\beta^2$-Dichlor-$a^1.a^2$-diketo-tetrahydronaphthalin, a-Naphthochinon-dichlorid** $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CHCl\\CO\cdot CHCl\end{matrix}$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. a-Naphthochinon in 15 Tln. Eisessig mit Chlor und läßt einige Zeit stehen (ZINCKE, M. SCHMIDT, B. **27**, 2756). — Prismen (aus Eisessig). F: 176° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig. — Liefert beim Stehen mit Kalilauge 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig entsteht 2-Chlor-naphthochinon-(1.4).

2.3-Dichlor-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$ s. Bd. VI, S. 979.

2.2.3.3-Tetrachlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), **$\beta^1.\beta^1.\beta^2.\beta^2$-Tetrachlor-$a^1.a^2$-diketo-tetrahydronaphthalin** $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CCl_2\\CO\cdot CCl_2\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 5 g 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (S. 729) mit 5 g Braunstein (von 90% MnO_2) und 25 g rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 7—8 Stdn. lang auf 150—160° (CLAUS, B. **19**, 1142; ZINCKE, COOKSEY, A. **255**, 370). — Große Prismen (aus Äther). F: 117° (CL.). Sublimiert unzersetzt (CL.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol (Z., COO.). — Setzt aus KI in alkoh. oder essigsaurer Lösung Jod in Freiheit (Z., COO.). Wird bei vorsichtiger Behandlung mit $SnCl_2$ zu 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) reduziert (CL.). Alkoh. Kali erzeugt o-Trichloracryloyl-benzoesäure (Z., COO.).

2.3-Dibrom-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), **$\beta^1.\beta^2$-Dibrom-$a^1.a^2$-diketo-tetrahydronaphthalin, a-Naphthochinon-dibromid** $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CHBr\\CO\cdot CHBr\end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von 1 Tl. a-Naphthochinon in 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, M. SCHMIDT, B. **27**, 2757). — Breite Tafeln (aus Benzin). F: 92°

(Zers.). Viel leichter löslich als das analoge Dichlorid. — Geht leicht in 2-Brom-naphthochinon-(1.4) über.

2.3-Dibrom-1.4-dioxy-naphthalin $C_{10}H_6O_2Br_2 = C_{10}H_4Br_2(OH)_2$ s. Bd. VI, S. 980.

5. ***2.3-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), β¹.β²-Diketo-tetrahydronaphthalin, Naphthochinon-(2.3)-dihydrid-(1.4)*** $C_{10}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}$

1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\alpha^1.\alpha^1.\alpha^2.\alpha^2$-Tetrachlor-$\beta^1.\beta^2$-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4\langle{}^{CCl_2\cdot CO}_{CCl_2\cdot CO}$. Hydrat $C_{10}H_4O_2Cl_4 + 2(?)\,H_2O$. *B.* Man sättigt die Lösung von 2.3-Dioxy-naphthalin in Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 351). — Farblose Nadeln (aus Chloroform). F: 115°. Behält nach dem Schmelzen noch $^1/_2$ Mol. H_2O. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger in Benzol, Chloroform, schwer in Benzin. — Liefert mit kalter konz. Salpetersäure ein Additionsprodukt der wasserfreien Verbindung (s. u.). Mit siedender Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Phthalsäure. Bei der Einw. von Chlorkalk entsteht 1.1.3.3-Tetrachlor-2-oxo-hydrinden. $SnCl_2$ reduziert zu 1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin. Mit o-Phenylendiamin entsteht 9.10-Dichlor-lin.-naphthophenazin $C_{10}H_4Cl_2(N_2)C_6H_4$.

Verbindung mit Salpetersäure $C_{10}H_4O_2Cl_4 + HNO_3 = C_6H_4\langle{}^{CCl_2-C(OH)(O\cdot NO_2)}_{CCl_2-CO}$. *B.* Man löst das Hydrat des 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) in abgekühlter konz. Salpetersäure (D: 1,5), läßt einige Zeit stehen und setzt vorsichtig Wasser zu (Z., F., *A.* **334**, 352). — Nadeln. F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

1.4-Dichlor-1.4-dinitro-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\alpha^1.\alpha^2$-Dichlor-$\alpha^1.\alpha^2$-dinitro-$\beta^1.\beta^2$-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_4O_6N_2Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{CCl(NO_2)\cdot CO}_{CCl(NO_2)\cdot CO}$. Dihydrat $C_{10}H_4O_6N_2Cl_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin und Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 355). — Platten oder Tafeln (aus Benzol). F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, heißem Benzol. — Beim Erwärmen mit Alkali entsteht Phthalsäure.

1.4-Dibrom-1.4-dinitro-2.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\alpha^1.\alpha^2$-Dibrom-$\alpha^1.\alpha^2$-dinitro-$\beta^1.\beta^2$-diketo-tetrahydronaphthalin $C_{10}H_4O_6N_2Br_2 = C_6H_4\langle{}^{CBr(NO_2)\cdot CO}_{CBr(NO_2)\cdot CO}$. Dihydrat $C_{10}H_4O_6N_2Br_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-2.3-dioxy-naphthalin und Salpetersäure (D: 1,51) (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 365). — Säulen (aus Benzol). F: 134° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig.

6. ***1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden*** bezw. ***1-Oxy-3-oxo-2-methyl-inden, 2-Methyl-inden-(1)-ol-(1)-on-(3), Methylindon*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz dieses Diketons entsteht neben Diäthylcarbonat, wenn man 10,5 g Natriumdraht mit 50 g Phthalsäurediäthylester auf 110—120° erhitzt und dann etwas überschüssiges Äthylpropionat hinzufügt; man erhitzt einige Stunden lang und kocht dann die zerriebene Masse mit Äther aus, wodurch das Salz $NaC_{10}H_7O_2$ ungelöst bleibt, das man durch Auflösen in kochendem Alkohol reinigt; es wird durch Ansäuern zerlegt, das freie Keton in Äther aufgenommen, die äther. Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 81). Beim Kochen von 1,6 g 3-Äthyliden-phthalid $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot CH_3}_{CO}\rangle O$ mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in Methylalkohol (NATHANSON, *B.* **26**, 2581). — Kleine abgestumpfte Pyramiden (aus Alkohol). F: 84—85° (W., K.). Destilliert unzersetzt bei 150° bei 16—18 mm (W., K.). Löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (W., K.). Löslich in Alkali mit roter Farbe unter Bildung des Natriumsalzes (W., K.). — Gibt durch Oxydation mit Kaliumpersulfat Bis-methyldiketohydrinden (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1163). — $NaC_{10}H_7O_2$. Kleine rote Prismen (aus Wasser) (W., K.).

Dioxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_8(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 85). — Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 116—117° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

2-Brom-1.3-dioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Brom-2-methyl-indandion-(1.3), β-Brom-α.γ-diketo-β-methyl-hydrinden $C_{10}H_7O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 85). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Äther.

7. ***Dioxo-dicyclopentadien*** $C_{10}H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{ - - }CH-CH\text{——}CH}{HC\cdot CO\cdot CH-CH\cdot CO\cdot CH}$ (?).

Dioxim, Bis-[isonitroso-cyclopentadien] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{————————}CH-CH\text{————————}CH}{HC-C(:N\cdot OH)-CH-CH-C(:N\cdot OH)-CH}$ (?). *B.* Durch Eintröpfeln eines äquimolekularen Gemisches von Cyclopentadien und Äthylnitrit in eine gekühlte Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in der 15-fachen Menge absol. Alkohols (THIELE, *B.* **33**, 669). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 185—186° (Zers.). Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol; schwer in kaltem Wasser, Essigester; fast unlöslich in Benzol, Ligroin. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

8. ***Dioxo-Verbindung*** $C_{10}H_8O_2 = $ HC<CH>CH—CO, ‖ CO, HC·CH<CH—CH>CH.

Perchlorderivat $C_{10}O_2Cl_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem niedrigschmelzenden Hexachlorcyclopentenon (S. 49) in Eisessig durch Erwärmen mit Zinnchlorür in Gegenwart von Wasser oder aus Pentachlorcyclopentenon (S. 49) und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in Eisessig bei 60° oder aus der bei 186° schmelzenden Hexachlorcyclopentenolcarbonsäure (Syst. No. 1054) durch kurzes Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad (ZINCKE, MEYER, *A.* **367**, 9; vgl. auch Z., *A.* **296**, 156). — Nadeln (aus Benzin) oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 164°, bei schnellem Erhitzen gegen 170° unter Zersetzung. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder beim Schmelzen Perchlorindon, mit trocknem Ammoniak in Benzol das Monoimid des 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrindens (S. 697).

ClC<CCl>CCl—CO, ‖ CO, ClC·CCl<CCl—CCl>CCl

3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***1³.1⁴-Dioxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, Methyl-styryl-diketon, γ.δ-Dioxo-α-phenyl-α-amylen, Benzyliden-diacetyl, Benzal-diacetyl*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

Monoximmethyläther, Methyl-cinnamoyl-ketoximmethyläther $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetylmonoximmethyläther (Bd. I, S. 772) und Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge (DIELS, STERN, *B.* **40**, 1625). — Prismen. F: 82°. Kp_{14}: 165—167°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol und Petroläther.

2. ***1-[Cyclopentadien-(2.4)-yl]-cyclohexen-(3)-dion-(2.5)(?)***, „Cyclopentadienchinon" $C_{11}H_{10}O_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}$ (?) s. S. 618.

3. ***1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7), „α.α'-Diketo-phenheptamethylen"*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Durch anhaltendes Kochen der Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>CH_2$ (Syst. No. 1357) mit verdünnter Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* **32**, 2231). — Prismatische Krystalle (aus Ligroin). F: 45—46°. Sehr leicht löslich, außer in Wasser.

Dioxim $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_{11}H_{10}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in verd. Alkohol (D., *B.* **32**, 2232). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 245° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

4. ***2.3-Dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, ***$\beta^1.\beta^2$-Diketo-α^1-methyl-tetrahydronaphthalin***, ***1-Methyl-naphthochinon-(2.3)-dihydrid-(1.4)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)-CO\\CH_2-CO\end{smallmatrix}$.

1.4.4-Trichlor-6-brom-2.3-dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), $\alpha^1.\alpha^2.\alpha^2$-Trichlor-$\beta^1.\beta^2$-diketo-$\alpha^1$-methyl-tetrahydronaphthalin, 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthochinon-(2.3)-dichlorid-(1.4) $C_{11}H_6O_2Cl_3Br = C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}CCl(CH_3)\cdot CO\\CCl_2-CO\end{smallmatrix}$. Hydrat $C_{11}H_6O_2Cl_3Br + H_2O$. *B.* Aus dem Zinndoppelsalz des 6-Brom-2-oxy-3-amino-1-methyl-naphthalins (Syst. No. 1858) in Eisessig-Salzsäure durch Einw. von Chlor (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3384). — Weiße Nadeln (aus kaltem Eisessig + verd. Salzsäure). F: 132—138° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Eisessig, Benzol, warmem Benzin, Petroläther. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe, Soda wirkt ähnlich, aber langsamer. — Gibt mit 8%iger Chlorkalklösung 1.3.3-Trichlor-5-brom-1-methyl-hydrindon-(2) (S. 371) und 6-Brom-3-methyl-phthalid-carbonsäure-(3) $O\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619). Wird von $SnCl_2$ zu 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalin reduziert. Gibt mit o-Phenylendiamin in absol. Alkohol bei schwachem Erwärmen 10-Chlor-6-brom-9-methyl-lin.-naphthophenazin (Syst. No. 3490).

4-Chlor-6-brom-3-oxy-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_4NClBr = C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\CCl=C(OH)\end{smallmatrix}$ s. Bd. VI, S. 988.

4-Chlor-6-brom-1.4-dinitro-2.3-dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), α^2-Chlor-β^3-brom-$\alpha^1.\alpha^2$-dinitro-$\beta^1.\beta^2$-diketo-α^1-methyl-tetrahydronaphthalin $C_{11}H_6O_6N_2ClBr = C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\CCl(NO_2)-CO\end{smallmatrix}$. Dihydrat $C_{11}H_6O_6N_2ClBr + 2H_2O$. *B.* Aus 1 Tl. 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalin mit 3 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (FRIES, EMPSON, *B.* **42**, 3378). — Weiße Kryställchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 102° (unter Entwicklung von Stickoxyd). — Löst sich in Alkali und wäßr. Soda unter Veränderung. Wird durch konz. Schwefelsäure langsam zersetzt, wobei die Flüssigkeit zuerst graugrün, dann braun wird. Wird durch Alkohol und Eisessig rasch zersetzt.

5. ***1.2¹-Dioxo-2-äthyl-hydrinden***, ***Methyl-[hydrindon-(1)-yl-(2)]-keton***, ***2-Acetyl-hydrindon-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Phthalaldehyd und Aceton in Wasser in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (THIELE, FALK, *A.* **347**, 118). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol, Aceton oder Ligroin). F: 76—76,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; löslich in Ammoniak und Soda; die Lösung in Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. — Gibt mit Brom und Alkali 2.2-Dibromhydrindon-(1).

6. ***1.3-Dioxo-2.2-dimethyl-hydrinden***, ***2.2-Dimethyl-indandion-(1.3)***, ***$\alpha.\gamma$-Diketo-$\beta.\beta$-dimethyl-hydrinden*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des 1.3-Dioxo-2-methyl-hydrindens (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 86) oder das Dinatriumsalz der 1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 954) mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°. — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 107—108° (W., K.). F: 103—105° (G., N.). Kp_{735}: 258° (G., N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in Wasser (W., K.).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***1³.1⁵-Dioxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol***, ***$\gamma.\varepsilon$-Dioxo-α-phenyl-α-hexylen***, ***ω-Benzyliden-acetylaceton***, ***ω-Benzal-acetylaceton***, ***Cinnamoyl-aceton*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Nitro-1³.1⁵-dioxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, $\gamma.\varepsilon$-Dioxo-α-[2-nitro-phenyl]-α-hexylen, ω-[2-Nitro-benzal]-acetylaceton, [2-Nitro-cinnamoyl]-aceton $C_{12}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-[2-Nitro-cinnamoyl]-acetessigester mit der 5-fachen Menge 30%iger Schwefelsäure; man filtriert nach dem Erkalten den Niederschlag ab und verreibt ihn mit überschüssiger Natronlauge, wobei 2-Nitro-benzalaceton $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ zurückbleibt; die alkal. Lösung fällt man mit Salzsäure, trocknet den Niederschlag bei 100°

und kocht ihn mit CS_2 aus, wodurch o-Nitro-zimtsäure unlöslich abgeschieden wird; man verdampft den CS_2 und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Alkohol um (E. FISCHER, KUŽEL, *B.* **16**, 35). — Feine schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112—113° (F., K., *B.* **16**, 36). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, CS_2 und Äther; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (F., K., *B.* **16**, 36). — Wird von $SnCl_2$ zu 2-Acetonyl-chinolin reduziert (F., K., *B.* **16**, 164). Liefert bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Nitro-benzalaceton (F., K., *B.* **16**, 37). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (F., K., *B.* **16**, 36).

2. ***1³.1²¹-Dioxo-1-[1²-ätho-buten-(1¹)-yl]-benzol, ω.ω-Diacetyl-styrol, β.δ-Dioxo-γ-benzyliden-pentan, ms-Benzyliden-acetylaceton, ms-Benzal-acetylaceton*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenacetylacetonhydrochlorid $C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ im Vakuum (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 80). Aus Benzaldehyd und Acetylaceton mittels Piperidins durch 3-tägige Einw. bei —15° (K., RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1026 Anm.; K., FABER, *B.* **31**, 2775). — Öl. Kp_{15}: 185—188° (K., W.). Kp_{12}: 179—181° (K., F.). — Liefert bei der Reduktion Benzylacetylaceton und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 165° (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 235). Leitet man in eine alkoholische, etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Benzylidenacetylaceton H_2S ein, so entsteht Thiobenzaldehyd (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 25). — Mit alkoh. Ammoniak erfolgt Reaktion unter Bildung von 4-Methyl-2.6-diphenyl-5-acetyl-pyrimidin-tetrahydrid-(1.2.3.6) (RU., WATSON, *Soc.* **85**, 465). Wird durch Natriumäthylat oder Natriumphenolat in absol. äther. Suspension zu 2.6-Diphenyl-1.1.3-triäthylon-cyclohexanon-(4) (Syst. No. 723) kondensiert (RU., *Soc.* **95**, 114). Verbindet sich in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat mit Äthylmercaptan zu ms-[α-Äthylthio-benzyl]-acetylaceton $C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$; analoge Verbindungen bilden sich mit Isoamyl-, Phenyl- und Benzylmercaptan (RU., *Soc.* **87**, 20). Addiert KCN in wäßr.-alkoh. Lösung; beim Ansäuern scheidet sich ms-[α-Cyan-benzyl]-acetylaceton ab (RU., *Soc.* **85**, 1454). Kondensiert sich mit Anilin unter Bildung von ms-[α-Anilino-benzyl]-acetylaceton (RU., W., *Soc.* **85**, 466). Analog werden m- und p-Chlor-anilin, m- und p-Toluidin, β-Naphthylamin und Piperidin angelagert; mit o-Toluidin, α-Naphthylamin und Tetrahydrochinolin erfolgt keine Reaktion (RU., W., *Soc.* **85**, 1174). Diäthylamin reagiert unter Bildung eines öligen Additionsproduktes, das beim Vermischen mit Alkohol in Benzyliden-bis-acetylaceton übergeht (RU., W., *Soc.* **85**, 1177; vgl. auch K., F.). Benzidin reagiert unter Bildung von N.N′-Dibenzal-benzidin, p-Phenylendiamin unter Bildung von N.N′-Dibenzal-p-phenylendiamin (RU., W., *Soc.* **85**, 1175). Reagiert mit Benzamidin in siedender alkoh. Lösung unter Bildung von 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidindihydrid (RU., *Soc.* **83**, 1373). Mit Semicarbazid entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_2N_3$ (s. u.); mit Phenylhydrazin eine Additionsverbindung, die sofort unter Bildung von Benzaldehydphenylhydrazon zerfällt (RU., W., *Soc.* **85**, 466).

Verbindung $C_{13}H_{15}O_2N_3$. *B.* Aus ms-Benzyliden-acetylaceton und Semicarbazid (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 460, 467). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 210° (Zers.).

3-Nitro-1³.1²¹-dioxo-1-[1²-ätho-buten-(1¹)-yl]-benzol, 3-Nitro-ω.ω-diacetyl-styrol, β.δ-Dioxo-γ-[3-nitro-benzal]-pentan, ms-[3-Nitro-benzal]-acetylaceton $C_{12}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Acetylaceton bei Gegenwart von Piperidin oder von Benzol und HCl (RU., *Soc.* **83**, 1374). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 101—102°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. — Reagiert mit Benzamidin unter Bildung von 4-Methyl-2-phenyl-6-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin.

3. ***1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-Phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(OH)\\ CH_2 — CO\end{smallmatrix}\!>\!CH$, gewöhnlich ***Phenyldihydroresorcin, Phenylhydroresorcin*** genannt. *B.* Man verseift den Äthylester der Phenyldihydroresorcylsäure (Syst. No. 1319) und spaltet von der in Freiheit gesetzten Säure durch Schmelzen (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] **43**, 391; VORLÄNDER, *A.* **294**, 274), längeres Kochen mit Wasser (V., *B.* **27**, 2056) oder Umkrystallisieren (M., *B.* **27**, 2127) am besten aus 50%iger Essigsäure (V., ERIG, *A.* **294**, 302) CO_2 ab. Man kocht 5 Minuten 2 g Phenyldihydroresorcylsäurenitril mit 10 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure (V., *A.* **294**, 284). Bei 1-stdg. Digerieren von Phenyldihydroresorcylsäureamid[1]) mit verd. Salzsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 485). Man erwärmt 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1357) oder δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure-

---

[1]) Als Phenyldihydroresorcylsäureamid $C_6H_5\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO\\ CH_2 ——— CO\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$ (Syst. No. 1319) muß die von HAWORTH (*Soc.* **95**, 485) als $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ (β-Styryl-α-carboxy-crotonsäure-amid) formulierte Verbindung aufgefaßt werden. Redaktion dieses Handbuches.

triäthylester (Syst. No. 1370) mit 5—6 Mol.-Gew. KOH in wäßr.-alkoh. Lösung und versetzt das eingeengte Verseifungsprodukt mit konz. Salzsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2340). Bei 1-tägigem Stehen von β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester (Syst. No. 1293) mit alkoholfreiem Natriumäthylat und absol. Äther (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 323). — Glänzende Blättchen (aus Aceton oder Chloroform). Färbt sich um 150° rot und schmilzt gegen 184° unter Zersetzung (V., *B.* **27**, 2056; *A.* **294**, 284; V., E.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und warmem Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform (V., *B.* **27**, 2056); unlöslich in Ligroin (M., F.; M.); 100 ccm der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,058 g (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 194). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2 \cdot 10^{-5}$ (v. SCH., V.). Löst sich in Sodalösung unter Bildung eines Natriumsalzes (V., E.). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Diphenyl (V., *B.* **27**, 2056). Mit Natrium und Alkohol entsteht 1-Phenyl-cyclohexandiol-(3.5) (KNOEV.). PCl_5 erzeugt in der Kälte 3.5-Dichlor-1-phenylcyclohexadien-(2.5) (KNOEV.). Gibt mit Natronlauge + Brom Bromoform (V., E.). Geht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure über (M., F.; V., *B.* **27**, 2057). Zur Reaktion mit Hydroxylamin vgl. GITTEL, *C.* **1906 I**, 35. Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure den Äthyläther seiner Enolform $C_6H_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5)\\ CH_2 - - - CO\end{matrix}{>}CH$ (Syst. No. 750) (V., E.). Kocht man die alkoh. Lösung des Natriumsalzes (s. u.) mit Benzylchlorid, so erhält man den analogen Benzyläther (V., E.). Phenyldihydroresorcin kondensiert sich leicht mit Aldehyden (VORLÄNDER, *A.* **309**, 348); so entsteht mit Formaldehydlösung Methylen-bis-phenyldihydroresorcin (Syst. No. 724) (V., KALKOW, *A.* **309**, 371), mit Benzaldehyd in absol. Alkohol Benzal-bis-phenyldihydroresorcin (Syst. No. 728) (V., STRAUSS, *A.* **309**, 380), auch wenn überschüssiger Benzaldehyd verwendet wird (V., *A.* **309**, 352). Beim Erhitzen von Phenyldihydroresorcin mit Benzaldehyd in Eisessig entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2488) (V., STR.). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenyldihydroresorcin wird die Bildung von O-Acetylderivat begünstigt durch Anwesenheit von Dimethylanilin und Chinolin; Pyridin bewirkt dagegen ebenso wie Alkali C-Acetylierung (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3374, 3379).

$$\begin{matrix} H_2C & - & CO & - & C & - & CH(C_6H_5) & - & C & - & CO & - & CH_2 \\ | & & & & \| & & & & \| & & & & | \\ C_6H_5\cdot HC & - & CH_2 & - & C & - & O & - & C & - & CH_2 & - & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Phenyldihydroresorcin reagiert mit Anilin unter Bildung des Monoanils (Syst. No. 1604) (V., E.). Mit Phenylisocyanat entsteht das Carbanilat der Enolform $C_6H_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\\ CH_2 \text{———————} CO\end{matrix}{>}CH$ (Syst. No. 1625) (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4636). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Phenyldihydroresorcin in überschüssiger Sodalösung unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}{>}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1976) (V., E.). — $NaC_{12}H_{11}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). Wird durch CO_2 teilweise zerlegt (V., E.). — $AgC_{12}H_{11}O_2$. Weißes Pulver (M.). — $Pb(C_{12}H_{11}O_2)_2$. Weißer Niederschlag (V., E.).

Monoxim $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_7O:N\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 307). — Weiße Krystallbüschel (aus abgekühltem sehr verd. Alkohol). F: 79—82°. Kaum löslich in Wasser; löslich in Salzsäure und Natronlauge, unlöslich in Natriumcarbonat.

Dioxim $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_7(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) in Alkohol durch Einw. von 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2057; V., ERIG, *A.* **294**, 308). — Krystalle. F: 177°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser.

4. ***Dioxo-dimethyl-naphthalintetrahydrid*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formeln. Vgl. Dioxy-dimethyl-naphthalin, Bd. VI, S. 988.

CH_3; C_6H_4-Ring mit $CO \cdot CH\cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$ oder CH_3; C_6H_3-Ring mit $CO \cdot CH\cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$

5. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***4³.4⁴-Dioxo-1-isopropyl-4-[buten-(4¹)-yl]-benzol, γ.δ-Dioxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-butylen, [4-Isopropyl-styryl]-glyoxal, Cuminal-brenztraubensäurealdehyd*** $C_{13}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CHO$.

[4-Isopropyl-styryl]-glyoxal-aldoxim, α'-Isonitroso-α-cuminal-aceton $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Isonitrosoaceton und Natronlauge (HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 254; M., *Chem. N.* **88**, 237). — Schwefelgelbe rechteckige Platten (aus Benzol). F: 162—163; leicht löslich in Äther, Aceton, etwas weniger löslich in Benzol, Alkohol, unlöslich in Petroläther (H., M.; M.).

[4-Isopropyl-styryl]-glyoxal-dioxim, [4-Isopropyl-styryl]-glyoxim $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung des Aldoxims (S. 707) mit freiem Hydroxylamin (MILLS, *Chem. N.* **88**, 237). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (Zers.); sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, leicht in Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther; löslich in Natronlauge (HARRIES, M., *A.* **330**, 255).

[4-Isopropyl-styryl]-glyoxal-aldoxim-semicarbazon, α'-Isonitroso-α-cuminal-aceton-semicarbazon $C_{14}H_{18}O_2N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf das Aldoxim (S. 707) (MILLS, *Chem. N.* **88**, 237). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176° (Zers.); sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther (HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 254).

2. ***Dioxo-methyl-äthyl-naphthalintetrahydrid*** $C_{13}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formeln. Vgl. Dioxy-methyl-äthyl-naphthalin, Bd. VI, S. 388.

$$CH_3\text{-}C_6H_3\Big<{CO-CH\cdot C_2H_5 \atop CH_2-CO}\Big>\ \text{oder}\ CH_3\cdot C_6H_3\Big<{CO-CH\cdot C_2H_5 \atop CH_2-CO}\Big>$$

Dioxim $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3<{C(:N \cdot OH) \cdot CH \cdot C_2H_5 \atop CH_2 —— C:N \cdot OH}$. Vgl. Dihydroxylamino-methyl-äthyl-naphthalin $CH_3 \cdot C_6H_3<{C(NH \cdot OH)=C \cdot C_2H_5 \atop CH=====C \cdot NH \cdot OH}$, Syst. No. 1936.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{16}O_2$.

1. ***1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexandion-(3.5)*** $C_{14}H_{16}O_2$ = $H_2C<{CO \cdot CH(C_6H_5) \atop CO —— CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylessigsäureäthylester und Mesityloxyd in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade (BORSCHE, *B.* **42**, 4498). — Blättchen mit 1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 110°, wasserfrei bei ca. 135°.

2. ***1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)*** $C_{14}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot HC<{CH_2-CO \atop CH_2-CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 80%iger Essigsäure (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1274). — Nadeln (aus Alkohol + wenig Essigsäure). F: 86°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; schwerer in Alkohol, Eisessig, Ligroin; kaum löslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Alkali oder durch Mineralsäuren leicht in β-Phenyl-γ-isobutyryl-buttersäure übergeführt; mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht das Amid dieser Säure.

Dioxim $C_{14}H_{18}O_2N_2$ = $C_{14}H_{16}(:N \cdot OH)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6) in Alkohol und essigsaurem Hydroxylamin (D., K., *B.* **41**, 1275). — Krystalle. F: 235—236°. Kaum löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform, etwas leichter in Äther, mäßig in Alkohol.

3. ***1.5-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)*** $C_{14}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot HC<{CH(CH_3) \cdot CO \atop CH_2 —— CO}>CH \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dimethyl-phenyl-dihydroresorcylsäure (Syst. No. 1319) durch Abspaltung von CO_2, z. B. beim Erhitzen (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2265). Man läßt Dimethyl-phenyl-dihydroresorcylsäure-methylester mit alkoh.-wäßr. Kalilauge 10 bis 14 Tage stehen und versetzt, nachdem der ganze Alkohol verdunstet ist, mit Salzsäure (V., ERIG, *A.* **294**, 302, 311). — Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). Erweicht, rasch erhitzt, bei 170° und schmilzt bei 190—192° (V.). Löslich in Alkalicarbonat (V., E.). — Zerfließt beim Aufbewahren zu einem gelben, stechend riechenden Öl (V., E.). $FeCl_3$-Reaktion schwach bräunlich (V.; V., E.).

7. 3-[d-Campheryliden-(3)]-d-campher, Dicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2$, s. nebensteh. Formel.

$$\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-CO & OC-C(CH_3)-CH_2 \\ |\quad C(CH_3)_2 \quad | & |\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH ——— C & =C-CH ——— CH_2 \end{matrix}$$

Zur Konstitution vgl. MALMGREN, *B.* **36**, 2610; ODDO, *G.* **35** I, 14. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch kurzes Erhitzen von Dicampher (S. 693) mit Kaliumhydroxyd auf ca. 200° (O., *G.* **27** I, 169). Neben anderen Produkten durch Einw. von Natrium auf Campher (O., *G.* **27** I, 205; *R. A. L.* [5] **6** I, 227) oder auf α-Brom-campher (O., *G.* **27** I, 150; vgl. *G.* **23** II, 314; Höchster Farbw., D. R. P. 94498; *Frdl.* **4**, 1310) in siedendem Toluol und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit

Wasser. Neben anderen Produkten durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in heißem Xylol (MALMGREN, *B.* **36**, 2609; vgl. BRÜHL, *B.* **37**, 749) oder heißem Toluol (ODDO, *B.* **37**, 1570; *G.* **34** II, 46) und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser. — *Darst.* Man erhitzt 184,8 g α-Brom-campher, 19,2 g Magnesium und 800 ccm wasserfreies Toluol 24 Stdn. unter Rückfluß und behandelt dann das Produkt mit Eis und verd. Schwefelsäure bis zum Eintritt saurer Reaktion; aus der Toluollösung entfernt man Borneol, Campher und Bromcampher mittels Wasserdampfs und krystallisiert den gelben Rückstand aus verd. Alkohol (2 : 1) um. Man erhält in einer Ausbeute von 37,2% ein Gemisch von Dicampher und Dicamphochinon, das durch Ligroin oder Petroläther getrennt wird (ODDO, *B.* **37**, 1570; *G.* **34** II, 46). — Citronengelbe prismatische Nadeln oder Täfelchen (aus Ligroin oder aus 4 Vol. Ligroin + 1 Vol. Benzol) oder Schuppen (aus verd. Essigsäure). F: 192—193° (O., *G.* **27** I, 170; MALM.). Destilliert bei 332—335°, dabei in Isodicamphochinon (Syst. No. 2674) übergehend (O., *G.* **27** I, 170). Schwer löslich in kaltem und heißem Ligroin (MALM.), leicht in sonstigen organischen Mitteln (O., *G.* **27** I, 170). $[\alpha]_D^{27}$: +381° (in 2,9%iger alkoh. Lösung); $[\alpha]_D^{27}$: +331° (in 3,5%iger Benzollösung) (O., *G.* **27** I, 170). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Camphersäure (O., *G.* **35** I, 20). Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu Dicampher reduziert (O., *G.* **27** I, 160; vgl. *G.* **23** II, 326). Geht durch Erhitzen mit Natrium in Toluol und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser in Dicampher und ein Gemisch von Säuren über (O., *R. A. L.* [5] **6** I, 145). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht neben Isodicamphochinon Camphenoncamphensäure (Syst. No. 1295) (O., *G.* **35** I, 25). Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd und Jod in Alkohol entsteht ein Additionsprodukt $C_{20}H_{29}O_3I$ (s. u.) (O., *G.* **35** I, 21). Dicamphochinon verwandelt sich unter Einw. der verschiedensten Reagenzien, so von HBr, Brom in Eisessig, Nitrosylchlorid, Stickoxyden, $KMnO_4$, CrO_3, Na_2O_2, PCl_5 in $POCl_3$, konz. alkoh. Kalilauge zum Teil oder auch vollständig in Isodicamphochinon (O., *G.* **35** I, 17). Beim Kochen mit salzsaurem Hydrazin in Essigsäure entsteht die Verbindung $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C:N\cdot N:C\\ \vert \qquad\quad \vert\\ C=\!=\!=C\end{matrix}\rangle C_8H_{14}$ (Syst. No. 3485) (O., *G.* **27** I, 172).

Verbindung $C_{20}H_{29}O_3I = C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CO \qquad OC\\ \vert \qquad\qquad \vert\\ CI-(HO)C\end{matrix}\rangle C_8H_{14}$ (?). *B.* Bei Einw. von gelbem Quecksilberoxyd und Jod auf Dicamphochinon in Alkohol (ODDO, *G.* **35** I, 22). — Dunkelrote Schuppen (aus Benzol). F: 142—145°. — Liefert beim Schütteln mit wäßr. SO_2-Lösung Dicamphochinon und bei kurzem Kochen mit HgO in alkoh. Lösung ein Gemisch von Dicamphochinon und Isodicamphochinon.

Isodicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2 = C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C\cdot O\cdot O\cdot C\\ \vert \qquad\quad \vert\\ C\!-\!-\!-\!-C\end{matrix}\rangle C_8H_{14}$ s. Syst. No. 2674.

8. Onoketon $C_{26}H_{40}O_2$. *B.* Aus Onocerin (Bd. VI, S. 973) mit CrO_3 in kaltem Eisessig (v. HEMMELMAYR, *M.* **27**, 187) oder mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig bei 60° (THOMS, *B.* **29**, 2987). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (TH.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (TH.). — Durch Oxydation mit überschüssigem CrO_3 in siedendem Eisessig entsteht eine harzartige, bei 75—80° schmelzende Säure $C_{20}H_{30}O_5$ (?) (TH.; vgl. v. H., *M.* **27**, 182).

Dioxim $C_{26}H_{42}O_2N_2 = C_{26}H_{40}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus Onoketon mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kalilauge in Alkohol (THOMS, *B.* **29**, 2988). — Amorph, weiß.

Monosemicarbazon $C_{27}H_{43}O_2N_3 = C_{26}H_{40}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung (THOMS, *B.* **29**, 2988).

9. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{42}O_2$.

1. ***Dehydrositostandion*** $C_{27}H_{42}O_2$ s. Syst. No. 4729 b.
2. ***Dehydrocholestandion*** $C_{27}H_{42}O_2$ s. Syst. No. 4729 c.

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***1.2-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(1.2), 1.2-Diketo-1.2-dihydro-naphthalin, Naphthochinon-(1.2), β-Naphthochinon*** $C_{10}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel. Über den strukturellen Unterschied und die geringere Reaktionsfähigkeit des β-Naphthochinons im Vergleich mit Benzochinon-(1.4) und amphi-Naphthochinon vgl. WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1408.

CO CO CH=CH

Bildung. Beim Behandeln von schwefelsaurem 2-Oxy-1-amino-naphthalin mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 52; *A.* **189**, 153; **194**, 202; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 49, 55) oder von salzsaurem 2-Oxy-1-amino-naphthalin in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ (GRO., *Soc.* **45**, 298; ZINCKE, *A.* **268**, 274; PAUL, *Z. Ang.* **10**, 48). Man löst 1 Tl. 1.2-Dioxy-naphthalin in 50 Tln. warmem Wasser, setzt etwas SO_2 zu, läßt auf 40° erkalten und filtriert in überschüssige Eisenchloridlösung (Z., *A.* **268**, 275).

Darstellung. Man erwärmt feuchtes Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1), dargestellt aus 50 g β-Naphthol, mit 300 ccm 10%iger Natronlauge unter Zusatz von so viel Wasser, daß das Ganze nicht mehr als 1200 ccm ausmacht und leitet H_2S ein. Das entstandene 2-Oxy-1-amino-naphthalin wird abfiltriert, gewaschen und mit 700 ccm auf 70—80° erwärmter 5%iger Schwefelsäure übergossen. Man filtriert und wäscht den abfiltrierten Schwefel mit weiteren 700 ccm 5%iger Schwefelsäure aus. Die Lösung wird durch eingeworfenes Eis schnell abgekühlt und mit einer Lösung von 35 g $K_2Cr_2O_7$ oxydiert; Ausbeute 86,6% der Theorie (LAGODZINSKI, HARDINE, *B.* **27**, 3076). Man gießt ein Gemisch von 30 g salzsaurem 2-Oxy-1-amino-naphthalin, 50 g konz. Schwefelsäure und 100 g H_2O in die eiskalte wäßr. Lösung von 15 g $K_2Cr_2O_7$ (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 982; vgl. GRA., *B.* **39**, 3561). Man löst 50 g salzsaures 2-Oxy-1-amino-naphthalin in 2 Liter Wasser mit 60 g konz. Schwefelsäure, filtriert und versetzt mit einer filtrierten Lösung von 85 g $Na_2Cr_2O_7$ in 250 ccm Wasser (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 56; vgl. auch PAUL, *Z. Ang.* **10**, 24).

Physikalische Eigenschaften. Rote Nadeln (aus Äther); orangefarbene Blättchen (aus Benzol). Geruchlos (LIEB.); schwärzt sich unter Zersetzung bei 115—120°; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (LIEB., JAC.). In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich (RUSSIG). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1110,0 Cal., bei konstantem Druck: 1111,3 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 512; *A. ch.* [7] **21**, 562).

Chemisches Verhalten. β-Naphthochinon geht bei längerem Stehen in die blauschwarze, bei 120° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812) über (SIEGMUND, *M.* **29**, 1096). Die Lösung von β-Naphthochinon in verd. Alkali ist gelb und absorbiert lebhaft Sauerstoff unter Dunkelfärbung (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 57). Bei der Oxydation von β-Naphthochinon mit H_2O_2 in alkal. Lösung entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (TEICHNER, WEIL, *B.* **38**, 3376). β-Naphthochinon liefert bei längerem Kochen mit verd. Salpetersäure Phthalsäure (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 53; *A.* **189**, 155). Nitrierung mit Salpetersäure s. S. 711. Beim Erhitzen der grünen Lösung von β-Naphthochinon in konz. Schwefelsäure (oder einer 5% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure) unter Zusatz von Borsäure tritt unter SO_2-Entwicklung Farbenumschlag ein unter Bildung von Farbstoffen, welche chromgebeizte Wolle grünschwarz färben (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 113336; *C.* **1900** II, 655). Schüttelt man β-Naphthochinon in wäßr. Suspension mit der ausreichenden Menge Chlorkalklösung (10 g Chinon + 110—115 ccm Chlorkalklösung, enthaltend 3,6% ClOH) und äthert die Lösung direkt aus, so erhält man 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 800) (ZINCKE, *B.* **25**, 1175). Behandelt man β-Naphthochinon mit so viel verd. Chlorkalklösung, wie zur Lösung erforderlich ist, säuert dann mit Salzsäure an und läßt einige Tage an der Luft stehen, so erhält man als Hauptprodukt 2.3-Dioxy-naphthochinon-(1.4) (Isonaphthazarin; Syst. No. 801) (Z., SCHARFENBERG, *B.* **25**, 409), neben einer Verbindung, die sich auch beim Stehen einer Sodalösung von Naphthopyrogallol an der Luft bildet (Z., NOACK, *A.* **295**, 19; Z., OSSENBECK, *A.* **307**, 3). Beim Ansäuern der mit Chlorkalk erhaltenen Lösung mit Essigsäure unter Zusatz von nur sehr wenig Salzsäure und Aufkochen tritt die Bildung der letztgenannten Substanz ganz zurück (Z., OSSENBECK, *A.* **307**, 4). Überschüssige konz. Chlorkalklösung liefert mit β-Naphthochinon das Calciumsalz des Lactons der [2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}O\\CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2624) (Z., SCHARFENBERG, *B.* **25**, 405; Z., *B.* **25**, 1168; vgl. BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 892). Läßt man freie unterchlorige Säure (erhalten durch Behandlung von Chlorkalk in wäßr. Suspension mit Kaliumcarbonat und Schütteln der filtrierten Lösung mit Borsäure) auf β-Naphthochinon einwirken, versetzt die Lösung, sobald sie hellorangegelb geworden ist, mit Salzsäure und kocht, bis die Farbe der Lösung in Dunkelrot übergegangen ist, so erhält man Isonaphthazarin neben geringen Mengen eines anderen Farbstoffes (BAM., KI., *B.* **25**, 134). Über den Verlauf der Oxydation des β-Naphthochinons mittels Chromsäure zu Phthalsäure vgl. BOSWELL, *C.* **1907** II, 67. β-Naphthochinon gibt in wäßr. Suspension beim Erwärmen mit konz. Kaliumpermanganatlösung Phthalsäure (LIEB., JAC.). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von überschüssigem Natriumdicarbonat: DALY, *C.* **1907** II, 67). β-Naphthochinon wird durch Erwärmen mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung in den Äther des 4-Oxy-naphthochinons-(1.2) $\begin{matrix}C_6H_4\text{——}C\text{—}O\text{—}C\text{——}C_6H_4\\CO\cdot CO\cdot CH\quad HC\cdot CO\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 778) übergeführt (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2199; D. R. P. 83042; *Frdl.* **4**, 359). β-Naphthochinon gibt mit gesättigter Schwefligsäurelösung in der Kälte 1.2-Dioxy-naphthalin (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 53; *A.* **189**, 155; LIEB.,

JAC.). Einw. von Natriumdisulfit s. u. β-Naphthochinon wird von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ zu 1.2-Dioxy-naphthalin reduziert (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3563). Läßt sich durch Jodwasserstoffsäure zu 1.2-Dioxy-naphthalin (STEN., GRO., *Soc.* **32**, 53; *A.* **189**, 155) und bei Verwendung von überschüssiger höchst konz. Jodwasserstoffsäure weiter zu β-Naphthol reduzieren (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 774). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure in 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') übergeführt (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 58; vgl. KORN, *B.* **17**, 3024). Bei der Nitrierung von β-Naphthochinon mit Salpetersäure auf dem Wasserbade (STEN., GRO., *Soc.* **33**, 416; *A.* **194**, 203; Z., *A.* **268**, 257, 275) oder mit Diacetylorthosalpetersäure (PICTET, de KRIJANOWSKI, *C.* **1903 II**, 1109) entsteht 3-Nitro-naphthochinon-(1.2). Beim Kochen von β-Naphthochinon mit festem Ammonacetat erhält man asymm. diang-Dinaphthazin, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3493) (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 100). β-Naphthochinon gibt mit salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen in alkoh. Lösung Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 215). Erwärmt man β-Naphthochinon mit salzsaurem O-Methyl-hydroxylamin in alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure, so erhält man Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-methyläther (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **22**, 2224). Leitet man Chlor in eine Suspension von β-Naphthochinon in Eisessig, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist und gießt sofort auf Eis, so erhält man 3.4-Dichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 2759); gießt man aber die Eisessiglösung in heißes Wasser und kocht auf, so erhält man 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 737; vgl. Z., *B.* **19**, 2497). Übersättigt man eine Suspension von β-Naphthochinon in Eisessig, ohne zu kühlen, mit Chlor, so wird nach 1—2-tägigem Stehen aus der Lösung durch Wasser 3.3.4-Trichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) gefällt (Z., FRÖLICH, *B.* **20**, 2892). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf β-Naphthochinon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder von Chlorzink entsteht 1.2.4-Triacetoxy-naphthalin (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 345; BAYER & Co., D. R. P. 101607; *C.* **1899** I, 1094). β-Naphthochinon geht bei der Einw. von Alkalidisulfiten in 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) über (BAYER & Co., D. R. P. 70867; *Frdl.* **3**, 503). Gibt bei der Einw. von Natriumthiosulfat in wäßr.-essigsaurer Lösung das Natriumsalz der [3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-thioschwefelsäure (Bd. VI, S. 1133) (BAYER & Co., D. R. P. 71314; *Frdl.* **3**, 504). Beim Erwärmen von β-Naphthochinon mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. Wasser) auf 55° bildet sich die Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812) (STEN., GRO., *Soc.* **33**, 418; *A.* **194**, 205). — β-Naphthochinon verbindet sich in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure mit α-Naphthol zu 1.2-Dioxy-4-α-naphthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1132), mit Resorcin zu 1.2-Dioxy-4-[3-oxy-phenoxy]-naphthalin, mit Pyrogallol zu 1.2-Dioxy-4-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2567; D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671).

Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dioxy-naphthalin auf β-Naphthochinon in Benzol wird die Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812) gebildet (SIEGMUND, *M.* **29**, 1097). β-Naphthochinon kondensiert sich mit Natriummalonsäurediäthylester zu der Verbindung $C_6H_4<{C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH \atop CO\text{———————}C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4<{C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CH \atop CO\text{———————}CO}$ (Syst. No. 1458) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2906; **32**, 264; vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3694). Gibt beim Kochen mit der äquimolekularen Menge Harnstoff in Eisessig eine Verbindung $O:C_{10}H_5<{NH \atop NH}>CO$ (Syst. No. 3593) (GRIMALDI, *G.* **25** I, 79; **27** I, 235), beim Erhitzen mit 3 Tln. Harnstoff auf 200° eine Verbindung $OC<{NH \atop NH}>C_{10}H_6<{NH \atop NH}>CO$ (Syst. No. 4142) (GRIMALDI, *G.* **27** I, 237). Aus β-Naphthochinon und salzsaurem Semicarbazid erhält man Naphthochinon-(1.2)-semicarbazon-(2) (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 330). Liefert bei mehrtägigem Stehen mit wäßr. Benzolsulfinsäurelösung Phenyl-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-sulfon (Bd. VI, S. 1133) (HINSBERG, *B.* **28**, 1316). Vermischt man eine alkoh. Lösung von β-Naphthochinon mit ca. $1^1/_2$ Tln. Anilin, so erhält man 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604) (ZINCKE, *B.* **14**, 1494; LIEB., JAC.). Kocht man β-Naphthochinon mit überschüssigem Anilin in alkoh. Lösung, so gewinnt man neben dieser Verbindung als Hauptprodukt 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (Z., *B.* **15**, 481; vgl. Z., *B.* **14**, 1494 Anm. 2, 1900 Anm. 3). Kocht man salzsaures Äthylendiamin mit β-Naphthochinon unter Zusatz von Soda in alkoh. Lösung, so erhält man α.β-Naphthochinoxalin $C_{12}H_8N_2$ (Syst. No. 3487) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2353). Mit α-Phenyl-äthylendiamin gibt β-Naphthochinon ein Gemisch von Verbindungen, aus dem sich nach dem Kochen mit alkal. Kaliumferricyanidlösung geringe Mengen von 2- und 3-Phenyl-α.β-naphthochinoxalin (Syst. No. 3491) gewinnen lassen (O. FI., RÖ.). β-Naphthochinon gibt mit p-Amino-dimethylanilin ein Kondensationsprodukt, das durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefel in einen Thiazinfarbstoff übergeht (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 83269; *Frdl.* **4**, 462; vgl. auch Akt.-Ges. f. Anilinf.,

D. R. P. 83967; *Frdl.* **4**, 464). Kondensation von β-Naphthochinon mit p-Amino-dimethyl-anilin-thiosulfonsäure zu einem Thiazinfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 86717; *Frdl.* **4**, 456. Einen analogen Farbstoff s. bei *Schultz, Tab.* No. 667. β-Naphthochinon kondensiert sich mit Aminooxycarbonsäuren der Benzol-, Toluol- oder Naphthalin-Reihe zu beizenfärbenden Chinonimidfarbstoffen (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 119863; *C.* **1901** I, 1028).

Analytisches. Mikrochemischer Nachweis des β-Naphthochinons: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1153. Farbenreaktion mit Resorcin und Ammoniak: EDLEFSEN, *A. Pth.* **52**, 437. — Bestimmung durch Titration mit $SnCl_2$: BOSWELL, *Am. Soc.* **29**, 232.

$C_{10}H_6O_2 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in CS_2 (K. H. MEYER, *B.* **41**, 2573). Grüne Flocken. Zersetzt sich mit Wasser und Alkohol.

Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(1) $C_{10}H_6ONCl = O:C_{10}H_6:NCl$. *B.* Aus 2-Oxy-1-amino-naphthalin durch Versetzen der Lösung in überschüssiger Salzsäure bei 0° mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 240). — Eigelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 86—87°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und in Petroläther, leicht in Äther und Benzol. — Zinnchlorür liefert 2-Oxy-1-amino-naphthalin. $NaHSO_3$ erzeugt 2-Oxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4). Gibt beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1). Mit der $1^1/_2$—2-fachen Menge Anilin in warmer alkoh. Lösung entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604). — Färbt die Haut braunschwarz.

Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) $C_{10}H_6ONCl = O:C_{10}H_6:NCl$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von 1-Oxy-2-amino-naphthalin mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 241). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 98°, ohne zu schmelzen. — $NaHSO_3$ erzeugt 1-Oxy-2-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4). Reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2). Mit Anilin entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874).

Naphthochinon-(1.2)-bis-chlorimid $C_{10}H_6N_2Cl_2 = ClN:C_{10}H_6:NCl$. *B.* Bei raschem Versetzen einer salzsauren Lösung von 1.2-Diamino-naphthalin mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 243). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 105°. — Zersetzt sich bei 120°. — Gibt mit Zinnchlorür 1.2-Diamino-naphthalin.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-naphthol-(2), α-Nitroso-β-naphthol** $C_{10}H_7O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(1) und salzsaurem Hydroxylamin beim Erwärmen in alkoh. Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 241). Aus β-Naphthol durch Lösen in verd. Kalilauge, Zusatz von KNO_2 und dann von verd. Schwefelsäure (FUCHS, *B.* **8**, 1026). Durch Eingießen einer Lösung von β-Naphthol in Natronlauge in eine Lösung von salpetriger Säure, erhalten durch Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 47; *A.* **189**, 146; ILJINSKI, *B.* **17**, 2584). Aus β-Naphthol mit Isoamylnitrit in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (als Natriumsalz) (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 803). Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (Bd. VI, S. 1053) durch Behandlung mit $ZnCl_2$ und $NaNO_2$ in wäßr.-alkoh. Lösung (als Zinksalz) (ABEL, *B.* **25**, 3482; MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 806). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 50 g β-Naphthol in 14 g NaOH und 500 ccm Wasser nach Zusatz von 1 Liter Wasser mit 25 g $NaNO_2$, gibt ca. 500 g Eis hinzu und gießt allmählich zu 700 ccm $10^0/_0$iger Schwefelsäure (LAGODZINSKI, HARDINE, *B.* **27**, 3076). Reinigung des rohen Oxims: Man bringt das aus 4 Tln. β-Naphthol gewonnene, noch feuchte Naphthochinonoxim durch Zusatz von Wasser auf ein Gewicht von 140 Tln. und löst es durch Zusatz von 4 Tln. n-Natronlauge, die vorher mit 140 Tln. Wasser verdünnt wurde. Man filtriert und gibt zum Filtrate 16 Tle. n-Natronlauge, wodurch sich das Natriumsalz ausscheidet; man wäscht es mit sehr verd. Natronlauge (4 Tle. n-Natronlauge, 40 Tle. Wasser) und zerlegt es durch Salzsäure (GROVES, *Soc.* **45**, 295). Man versetzt die siedende Lösung von 1 Tl. β-Naphthol und 0,75 Tln. $ZnCl_2$ in 6 Tln. Alkohol mit der konz. wäßr. Lösung von 0,5 Tln. $NaNO_2$ und läßt über Nacht stehen. Das abgeschiedene Zinksalz wird abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen, dann mit 10 Tln. Wasser angerührt und kurze Zeit mit der Lösung von 0,8—1 Tl. NaOH digeriert. Man läßt erkalten, filtriert das Natriumsalz ab und zerlegt es durch kalte, nicht zu verd. Salzsäure. Das freie Naphthochinonoxim löst man eventuell in Soda und fällt mit verd. Schwefelsäure wieder aus (HENRIQUES, ILJINSKI, *B.* **18**, 705; vgl. auch KÖHLER, D. R. P. 25469; *Frdl.* **1**, 335).

Krystallisiert aus Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther in wasserfreien dünnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 50; *A.* **189**, 151). F: 109,5° (STE., GRO.). Reines Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen; das unreine verharzt beim Kochen mit Wasser

zum größten Teil (ILJINSKI, *B.* **17**, 2583). 1 Liter Wasser löst bei 20° ca. 0,2 g Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) auf (ILJINSKI, V. KNORRE, *B.* **18**, 2729). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Petroläther, sehr leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; löslich in 42 Tln. Alkohol bei 13°, sehr leicht in heißem Alkohol (STE., GRO.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 697. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1169,6, bei konstantem Druck: 1169,7 (VALEUR. *Bl.* [3] **19**, 517; *A. ch.* [7] **21**, 540). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727.

Die Salze des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) werden durch Erhitzen auf 250° in Salze der o-Cyan-zimtsäure umgewandelt (BAYER & Co., D. R. P. 116123; *C.* **1901** I, 69). Die Umlagerung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in o-Cyan-zimtsäure erfolgt auch durch Behandlung mit Benzolsulfonsäurechlorid oder Sulfurylchlorid in Pyridinlösung (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4310). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) wird von verd. Salpetersäure in der Kälte in 1-Nitro-2-oxy-naphthalin übergeführt (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **32**, 51; *A.* **189**, 152). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 40—50° 1.6-Dinitro-2-oxy-naphthalin (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1172). Geht bei der Einw. von Schwefelammonium oder Schwefelnatrium in 2-Oxy-1-amino-naphthalin über (GROVES, *Soc.* **45**, 296). Auch mit Phenylhydrazin (+ Benzol) entsteht 2-Oxy-1-amino-naphthalin (PLANCHER, *G.* **25** II, 392). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) löst sich, als Paste in kalte Natriumdisulfitlösung eingetragen, zu einer Verbindung mit Natriumdisulfit auf (BÖNIGER, *B.* **27**, 23). Beim Eintragen des Oxims in 50° warme konz. Natriumdisulfitlösung scheidet sich nach kurzer Zeit diese Verbindung in grauen Krystallen aus (DAHL & Co., D. R. P. 79583; *Frdl.* **4**, 802). Beim Ansäuern der Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in Disulfitlösung mit Salzsäure, zweckmäßig bei 30—40°, entsteht 2-Oxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (BÖ., *B.* **27**, 23; vgl. M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **44**, 522). Dieselbe Säure wird bei der Einw. von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ auf Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in alkal. Lösung gebildet (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 136). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) gibt beim Erhitzen mit 10%iger Ammoniaklösung im Druckrohr im kochenden Wasserbade Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (ILJINSKI, *B.* **17**, 391; **19**, 343). Erhitzt man Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Druckrohr auf 150°, so erhält man α.β-Naphthofurazan $C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}O$ (Syst. No. 4494) (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 803). Erwärmt man Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in methylalkoholischer Lösung mit $1^1/_2$ Tln. salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz einiger Tropfen verd. Salzsäure auf dem Wasserbade, so entsteht außer geringen Mengen des α.β-Naphthofurazans Naphthochinon-(1.2)-dioxim (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2066). Besser erhält man letzteres mit alkalischer überschüssiger Hydroxylaminlösung in der Kälte (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 2816). Beim Einleiten von Chlor in die gut gekühlte Chloroformlösung des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) bildet sich zunächst 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 140); überschüssiges Chlor erzeugt 3.3.4-Trichlor-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., SCH., *A.* **257**, 150). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) nimmt in Chloroformlösung direkt 2 Atome Brom auf und geht in 3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) über, während beim Bromieren in kaltem Eisessig 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) entsteht (BRÖMME, *B.* **21**, 386). Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit konz. Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten (GOLDSCHMIDT, *B.* **17**, 804.) — Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) reagiert mit Acetaldehyd in Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von 2-Oxo-naphthochinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), s. nebenstehende Formel (LANGE, D. R. P. 196563; *C.* **1908** I, 1589; *B.* **42**, 575). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Gibt mit o-Phenylendiamin in heißem Eisessig in Gegenwart von verd. Salzsäure ang.-Naphthophenazin $C_{16}H_{10}N_2$ (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4263). Die Natriumdisulfitverbindung des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) reagiert in alkal. Lösung mit Diazoniumverbindungen zu beizenfärbenden Azofarbstoffen (DAHL & Co., D. R. P. 79583; *Frdl.* **4**, 802; D. R. P. 95758; *C.* **1898** I, 870; vgl. *Schultz, Tab.* No. 107, 116, 331). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) gibt mit dem Mono-azofarbstoff aus der Diazoniumverbindung der 2-Oxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) und α-Naphthol einen Wolle färbenden, chromierbaren Farbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 213498; *C.* **1909** II, 1100). Verwendung des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) (und seiner Natriumdisulfitverbindung) zum Färben von mit Eisen oder Chrom gebeizter Baumwolle: *Schultz, Tab.* No. 2. Fixierung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) auf tannierter Baumwolle unter Zusatz von Säure und Chromaten: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 66786; *Frdl.* **3**, 807.

(Formel: $C_{10}H_6$-Ring mit —NH—CH_2 und —NH—CO)

Giftwirkung des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1): GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 362.

Ammoniumsalz. *B.* Aus alkoh. Lösung des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) mit alkoh. Ammoniak (ILJINSKI, *B.* **17**, 2586). Grüne, metallglänzende Blättchen. Verliert schon beim Liegen an der Luft NH_3. — $NaC_{10}H_6O_2N$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung von

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit alkoh. Natron (IL., *B.* **17**, 2585). Grüne feinkörnig-krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in verd. Natronlauge. — $KC_{10}H_6O_2N$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) durch Lösen in Pottaschelösung (IL., *B.* **17**, 2585). Grüne metallglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol. — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. *B.* Durch Fällung einer Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in 50%iger Essigsäure mit neutraler Kupferlösung (v. KNORRE, *B.* **20**, 283). Kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und in kalter 50%iger Essigsäure, nicht unbeträchtlich löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig, in Chloroform und Anilin. Die Schwerlöslichkeit des Kupfersalzes in verd. Essigsäure ermöglicht die Trennung des Cu von Cd, Mg, Mn, Zn, Hg, Pb. — $AgC_{10}H_6O_2N + C_{10}H_7O_2N$. *B.* Durch Fällung einer alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit alkoh. Silbernitratlösung (IL., *B.* **17**, 2587). Brauner mikroskopischer Niederschlag. Frisch gefällt in heißem Alkohol löslich, nach dem Trocknen so gut wie unlöslich. — $AgC_{10}H_6O_2N$. *B.* Durch Fällen einer warmen Lösung des Natriumsalzes des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) mit wenig überschüssiger Silbernitratlösung (IL., *B.* **17**, 2586). Rotbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{10}H_6O_2N + NH_4C_{10}H_6O_2N$. *B.* Durch Versetzen einer heißen alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit wäßr.-alkoh.-ammoniakalischer Silberlösung (IL., *B.* **17**, 2586). Grüne Nädelchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ferrosalz. *B.* Durch Fällung einer stark verd. Ferrosalzlösung mit wäßr. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (IL., v. K., *B.* **18**, 2729). Grüner Niederschlag. In Wasser unlöslich. Die Bildung des Salzes dient zum empfindlichen Nachweis von Eisenoxydul, z. B. in Leitungswasser. — $Fe(C_{10}H_6O_2N)_3$ (bei 110°). *B.* Durch Fällung einer Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in 50%iger Essigsäure mit einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Ferrisalzes ($FeCl_3$) (IL., v. K., *B.* **18**, 701 Anm. 2, 2728). Durch Fällung einer alkal. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit überschüssiger Ferrichloridlösung und Ansäuern mit Salzsäure (IL., v. K., *B.* **18**, 2729). Schwarzer oder braunschwarzer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und 50%iger Essigsäure, ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, Phenol und Anilin (mit brauner Farbe), leicht löslich in warmem Eisessig (IL., v. K., *B.* **18**, 2728). Löslich in mäßig verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (IL., v. K., *B.* **18**, 2728). Die Unlöslichkeit des Salzes in verd. Essigsäure sowie in hinreichend verdünnter Salzsäure gestattet die Trennung des Eisens von Aluminium (IL., v. K., *B.* **18**, 2730) sowie von Chrom, Mangan, Nickel und Zink (v. K., *B.* **20**, 286). — $Co(C_{10}H_6O_2N)_2$. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. neutralen Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-natrium mit überschüssiger Kobaltsalzlösung (IL., v. K., *B.* **18**, 699). Braunroter Niederschlag. In Wasser spurenweise löslich. — $Co(C_{10}H_6O_2N)_3$. *B.* Durch Versetzen einer mit Alkohol versetzten, mit HCl angesäuerten Lösung eines Kobaltsalzes mit überschüssiger Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in 50%iger Essigsäure (IL., *Ch. Z.* **19**, 1421; vgl. IL., v. K., *B.* **18**, 700). Purpurroter, sehr voluminöser Niederschlag. Spurenweise löslich in kochender 50%iger Essigsäure und in verd. Alkohol, beträchtlich in starkem Alkohol, leicht in Phenol und Anilin; löslich in ca. 5000 Tln. kaltem Wasser. Löslich in roter rauchender Salpseteräure und konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser anscheinend unzersetzt fällbar. Wird durch Kochen mit Kalilauge sehr langsam zerlegt. Durch Schwefelammonium entsteht CoS. Die Fällbarkeit des Kobaltsalzes des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) in Gegenwart von Salzsäure dient zur Trennung von Kobalt und Nickel, da Nickel unter diesen Umständen nicht von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) gefällt wird. — $Ni(C_{10}H_6O_2N)_2$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-natrium in Wasser oder von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in 50%iger Essigsäure mit einer Nickelsalzlösung (IL., v. K., *B.* **18**, 701). Braungelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Gibt an Salzsäure oder Schwefelsäure leicht alles Nickel ab.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-methyläther $C_{11}H_9O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) durch Kochen mit Methyljodid in Äther (ILJINSKI, *B.* **17**, 2587). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 75° (I.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Ligroin; löst sich tiefrot in konz. Schwefelsäure (I.). — Zerfällt beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Methylalkohol und 2-Oxy-1-amino-naphthalin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 572).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-äthyläther $C_{12}H_{11}O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) durch Erwärmen mit Äthyljodid in alkoh.-äther. Lösung (ILJINSKI, *B.* **19**, 341). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 50—60°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in rauchender Salzsäure. — Wird durch Alkalien in eine amorphe isomere Verbindung (vielleicht ein Polymeres) umgewandelt, die beim Erhitzen verpufft, ohne zu schmelzen, und in heißem Alkohol und in Benzol löslich ist. Liefert, mit salzsaurem Hydroxylamin in 80%igem Alkohol gekocht, Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximäthyläther-(1).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-benzyläther $C_{17}H_{13}O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) durch Erwärmen mit Benzylchlorid und Alkohol (Böttcher, *B.* **16**, 634). Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) mit Benzylchlorid (Hantzsch, Glover, *B.* **39**, 4171). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 98° (B.), 101° (H., G., *B.* **39**, 4171). Gibt mit Hydroxylamin in Alkohol Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximbenzyläther-(1) (H., G., *B.* **40**, 4349).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther, Chloral-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) $C_{12}H_8O_3NCl_3 = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Chloral (v. Heyden Nachflg., D. R. P. 66877; *Frdl.* **3**, 994). — F: ca. 100°.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-naphthol-(1), β-Nitroso-α-naphthol** $C_{10}H_7O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Neben weniger Naphthochinon-(1.4)-monoxim (S. 727) durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der alkal. Lösung von α-Naphthol und KNO_2 (Fuchs, *B.* **8**, 626), oder durch Zusatz der Lösung von α-Naphthol in Alkali zu einer Nitrosylsulfatlösung (Iljinski, *B.* **17**, 2589) oder durch Kochen einer Lösung von α-Naphthol in Alkohol mit $ZnCl_2$ und wäßr. $NaNO_2$-Lösung (Henriques, H., *B.* **18**, 706). Bei halbstündigem Kochen von β-Naphthochinon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (Goldschmidt, *B.* **17**, 215). Beim 3—4-stdg. Erwärmen von 2-Nitro-naphthalin mit 27%igem methylalkoholischem Kali auf 55° (Meisenheimer, Witte, *B.* **36**, 4168). — *Darst.* Eine Lösung von 10 g 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) und 4 g NaOH wird mit Eiswasser auf 2 Liter verdünnt, mit einer Lösung von 5 g $NaNO_2$ versetzt, dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 24 Stdn. stehen gelassen; 1 Tl. des ausgefällten und aus siedendem Wasser umkrystallisierten Oxims wird mit 1/2 Tl. NaOH in 20 Tln. Wasser gelöst und das auskrystallisierte Natriumsalz mit Salzsäure zerlegt (Reverdin, de la Harpe, *B.* **26**, 1280). — Eine Lösung von 60 g α-Naphthol in verd., 40 g KOH enthaltender Kalilauge verdünnt man mit ca. 18 Liter Wasser, versetzt mit der Lösung von 70 g KNO_2 und gibt dann eine Mischung von 85 g konz. Schwefelsäure mit 1 Liter Wasser hinzu (Fuchs, *B.* **8**, 626), wobei man durch eingeworfene Eisstücke die Temperatur erniedrigt, um die Bildung harziger Nebenprodukte zu vermeiden (Worms, *B.* **15**, 1816). Der Niederschlag wird nach 24 Stdn. gesammelt und erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisiert; hierbei scheidet sich zunächst das in Benzol schwerer lösliche Naphthochinon-(1.4)-monoxim, dann das Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) ab (Fuchs, *B.* **8**, 626). Reinigung des Produktes durch Überführung in das Natriumsalz: Worms. — Man versetzt eine kochende Lösung von 1 Tl. α-Naphthol und 1 Tl. $ZnCl_2$ in 6 Tln. Alkohol mit der konz. wäßr. Lösung von 0,5 Tln. $NaNO_2$, kocht 2—3 Stdn. lang und läßt erkalten. Der Niederschlag (Zinksalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2), gemischt mit freiem Naphthochinon-(1.4)-monoxim) wird nach längerer Zeit abfiltriert und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen. Aus dem alkoh. Filtrat wird durch das 3—4-fache Vol. Wasser der in Lösung befindliche Teil des Naphthochinon-(1.4)-monoxims ausgefällt, sofort (ehe noch daneben vorhandenes unangegriffenes α-Naphthol auskrystallisiert) abfiltriert und mit Wasser gewaschen (Henriques, Iljinski, *B.* **18**, 706). Den Niederschlag übergießt man mit heißem alkoh. Kali, schüttelt in der Wärme gut durch und läßt nach dem Erkalten einige Zeit stehen, wobei das Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) ungelöst bleibt, das man abfiltriert, mit kaltem Alkohol wäscht, durch heißes Wasser löst und mit Salzsäure zerlegt; das bei der Behandlung mit alkoh. Kali Gelöste versetzt man mit dem 4—5-fachen Vol. Wasser und fällt durch Salzsäure das darin enthaltene Naphthochinon-(1.4)-monoxim aus (Il., *B.* **17**, 2590; Hen., Il.; vgl. Harden, *A.* **255**, 151).

Gelbe oder gelbgrüne Nadeln (aus Benzol); gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 162—164° (Zers.) (Meisenheimer, Witte). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser (Fuchs, *B.* **8**, 627). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig (Fu.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe und wird durch Wasser unverändert aus der Lösung ausgefällt (Fu.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol: 1170,0 Cal., bei konstantem Druck: 1170,4 Cal. (Valeur, *Bl.* [3] **19**, 516; *A. ch.* [7] **21**, 539). Elektrische Leitfähigkeit: Trübsbach, *Ph. Ch.* **16**, 727.

Wird von einer alkal. Kaliumferricyanidlösung zu 2-Nitro-1-oxy-naphthalin oxydiert (Fuchs, *B.* **8**, 629). Auch Eisenchlorid oxydiert teilweise zu 2-Nitro-1-oxy-naphthalin (Wichelhaus, *B.* **30**, 2200). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) liefert mit N_2O_4 in Äther 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin (Oliveri-Tortorici, *G.* **28** I, 309). Wird von Salpetersäure in 2-Nitro-1-oxy-naphthalin und 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin übergeführt (Fuchs, *B.* **8**, 629; Grandmougin, Michel, *B.* **25**, 973). Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 1-Oxy-2-amino-naphthalin reduziert (Reverdin, de la Harpe, *B.* **26**, 1281). Liefert auch mit Phenylhydrazin (+ Benzol) 1-Oxy-2-amino-naphthalin (Plancher, *G.* **25** II, 393). Trägt man in eine siedende ca. 35%ige Natriumdisulfitlösung Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) ein und versetzt die heiße Lösung mit Salzsäure, so erhält man 1-Oxy-2-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1926) (M. Schmidt, *J. pr.* [2] **44**, 531). Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)

wandelt sich beim Erhitzen mit NH_4Cl und Ammoniumacetat in Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) um (Harden, *A.* **255**, 151). Gibt beim Erwärmen mit $1^1/_2$ Tln. salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen verd. Salzsäure auf dem Wasserbade Naphthochinon-(1.2)-dioxim (Goldschmidt, Schmid, *B.* **17**, 2067). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Druckrohr auf 130° entsteht α.β-Naphthofurazan (Syst. No. 4494) (Go., *B.* **17**, 216). Mit alkal. Hydroxylaminlösung gekocht, liefert Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) nur geringe Mengen des α.β-Naphthofurazans (Go., Sch., *B.* **17**, 2068). Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf, indem es in 3.4-Dibrom-1-oxo-2-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) übergeht (Fuchs, *B.* **8**, 1022; Brömme, *B.* **21**, 390). Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Hydroxylamin ab (Go., *B.* **17**, 804). Die Einw. von alkoh. Kali beschränkt sich auch bei längerem Kochen auf die Bildung des Kaliumsalzes (Fuchs, *B.* **8**, 627). — Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) gibt mit Acetaldehyd in Gegenwart von Ammoniak 3-Oxo-naphthochinoxalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), s. nebenstehende Formel (Lange, D. R. P. 196563; *C.* **1908** I, 1589). Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit 5 Tln. Äthylaminacetat und 2 Tln. salzsaurem Äthylamin unter häufigem Zusatz von Äthylamincarbonat entsteht neben viel schwarzem Harz Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(1)-oxim-(2) (Harden, *A.* **255**, 161). Beim Erwärmen mit der doppelten Menge Anilin und der 3—4-fachen Menge Eisessig entsteht das 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Brömme, *B.* **21**, 393). — Fixierung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) auf tannierter Baumwolle unter Zusatz von Säure und Chromaten: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 66786; *Frdl.* **3**, 807.

—NH—CO
—NH—CH_2

Ammoniumsalz. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) durch Versetzen der alkoh. Lösung mit alkoh. Ammoniak (Fuchs, *B.* **8**, 628). Grüne, metallisch glänzende Nadeln. Verliert beim Liegen an der Luft das NH_3. — $NaC_{10}H_6O_2N$ (bei 105—110°). *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit verd. Natronlauge (F.). Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in rotbraunen, im durchfallenden Licht gelbrot erscheinenden Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in konz. Natronlauge. — Kaliumsalz. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit wäßr. Kalilauge (F.). Grüne, metallglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in konz. Kalilauge. — Silbersalz. *B.* Aus dem Natriumsalz durch Fällung der Lösung mit Silbernitrat (F.). Braunroter pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) durch Lösen in verd. Ammoniak und Fällen der heißen Lösung mit $BaCl_2$ (F.). Bronzefarbene Blättchen (aus heißem Wasser) mit starkem Dichroismus (gelbgrün und purpurrot). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_{10}H_6O_2N)_2$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) durch Fällen der alkoh. Lösung mit Bleiacetat und Kochen (F.). Dunkelbraune Schuppen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-methyläther $C_{11}H_9O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) und Methyljodid beim Erwärmen mit Alkohol (Fuchs, *B.* **8**, 630). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von β-Naphthochinon mit der berechneten Menge salzsauren O-Methyl-hydroxylamins in alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure (Goldschmidt, Schmid, *B.* **18**, 2224). — Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95° (F.), 93° (G., Sch., *B.* **18**, 2224). Leicht löslich in Alkohol (F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (Iljinski, *B.* **17**, 2591 Anm. 2). — Liefert mit salzsaurem Zinnchlorür 1-Oxy-2-amino-naphthalin (G., Sch., *B.* **18**, 572).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-äthyläther $C_{12}H_{11}O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Iljinski, *B.* **19**, 343. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) mit Äthyljodid beim Erwärmen mit Alkohol unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure (Fuchs, *B.* **8**, 630). — Grüngelbe Nadeln. F: 101° (F.). Leicht löslich in Alkohol (F.). — Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr entsteht α.β-Naphthofurazan (Iljinski, *B.* **19**, 342).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O:C_{10}H_6:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(2) und p-Nitrobenzyljodid (Meisenheimer, Witte, *B.* **36**, 4169). — Gelbe Nadeln. F: 199°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol, sehr wenig in CS_2 und Äther.

Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxim-(2) $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(O\cdot CH_3)_2\cdot C:N\cdot OH \\ CH=\!=\!=\!=CH\end{smallmatrix}$. *B.* Man versetzt die Lösung, welche bei der Einw. von methylalkoh. Kali auf 2-Nitro-naphthalin bei 55° erhalten wird, mit Wasser und Eis, filtriert sie und leitet CO_2 ein (Meisenheimer, Witte, *B.* **36**, 4169). — Rautenförmige Tafeln (aus Benzol). F: 126° (Grünfärbung). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Gasolin. — Wird leicht zu Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) verseift.

Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxim-(2)-[4-nitro-benzyl]-äther $C_{19}H_{18}O_5N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(O\cdot CH_3)_2\cdot C:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ CH\!=\!=\!=\!=\!CH\end{array}\right.$. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-dimethylacetal-(1)-oxims-(2) und p-Nitro-benzyljodid (M., W., *B.* **36**, 4170). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 97—98°. — Mineralsäuren fällen aus den Lösungen Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-[4-nitro-benzyl]-äther.

Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2-amino-naphthalin, α-Nitroso-β-naphthylamin** $C_{10}H_8ON_2 = HN:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Bei 20—30 Minuten langem Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit 10%iger wäßr. Ammoniaklösung in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade; man saugt die gebildete Verbindung ab, wäscht sie mit verd. Ammoniak, löst sie rasch in kalter verd. Salzsäure, filtriert und fällt unter Abkühlung mit Ammoniak (Iljinski, *B.* **17**, 391; **19**, 343). — Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallisiert aus Benzol in dunkelgrünen, benzolhaltigen, prismatischen Nadeln, die an der Luft rasch verwittern (I., *B.* **19**, 344). F: 150—152° (I., *B.* **17**, 392). In heißem Wasser schwer löslich, leicht löslich in der Hitze in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, am leichtesten in Alkohol (I., *B.* **17**, 391; **19**, 344). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, Bartsch, *Ph. Ch.* **32**, 53. — Leicht löslich in verd. Säuren mit gelber bis braunroter Farbe; gibt mit starken Alkalien purpurrote, lösliche Salze, aus denen Wasser die Base ausfällt (I., *B.* **19**, 344). — Liefert mit Alkalihypobromit oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung α.β-Naphthofurazan (I., *B.* **19**, 347). Wird durch Schwefelammonium in 1.2-Diamino-naphthalin übergeführt (I., *B.* **19**, 347). Liefert bei Behandlung des salzsauren Salzes mit KNO_2 das Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(2)-oxims-(1) (S. 718) (I., *B.* **19**, 346; Harden, Okell, *P. Ch. S.* No. 230). Reagiert in kalter alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung von Naphthochinon-(1.2)-dioxim (I., *B.* **19**, 345). Wird durch Kochen mit konz. Alkalilauge in NH_3 und die Salze des Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) zerlegt (I., *B.* **17**, 392). Auch beim Kochen der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes des Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxims-(1) wird Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) gebildet (I., *B.* **19**, 344). Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit Anilin und Eisessig wird 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) gebildet (Brömme, *B.* **21**, 393). Beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit α-Naphthylamin unter Zusatz von salzsaurem α-Naphthylamin auf 100—110° entsteht asymm. diang.-Dinaphthazin (Formel I) (Syst. No. 3493) (O. Fischer, Hepp, *A.* **255**, 147). Besser erhält man diese Verbindung beim Kochen obiger Bestandteile in alkoh. Lösung (O. Fischer, Hepp, *A.* **272**, 351).

I. II. $\cdot NH_2$

Daneben entsteht bei dieser Reaktion immer das 9-Amino-symm.-diang.-dinaphthazin (Formel II) (Syst. No. 3725) (O. Fischer, Albert, *B.* **29**, 2089). — Läßt man 2 g Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit 1,5 g Phenylhydrazin und einem kleinen Überschuß von Essigsäure 48 Stdn. stehen, so erhält man 2.2'-Diamino-1.1'-azoxynaphthalin (Syst. No. 2216); setzt man zu einer kochenden alkoh. Lösung von 4 g Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) 3,5 g salzsaures Phenylhydrazin, so entsteht 2-Amino-1-anilinonaphthalin (?) (Syst. No. 1783) (Harden, *A.* **255**, 160). Verwendung der Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze des Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxims-(1) zum Färben: Kalle & Co., D. R. P. 58851; *Frdl.* **3**, 809. — $KC_{10}H_7ON_2$. *B.* Durch Zusatz von alkoh. Kali zu einer alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) und Fällen der Lösung mit absol. Äther (Iljinski, *B.* **19**, 345). Rotes krystallinisches Pulver. Unzersetzt löslich in absol. Alkohol. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Zersetzt sich an der Luft unter Rückbildung der Base. — $C_{10}H_8ON_2 + HCl$. *B.* Durch Zusatz von Alkohol, dem etwas rauchende Salzsäure zugesetzt ist, zu der amylalkoholischen Lösung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) und Fällung der Lösung mit Äther (Il., *B.* **19**, 344). Gelbe Blättchen. — $C_{10}H_8ON_2 + HNO_3$. *B.* Aus dem salzsauren Salz durch Versetzen der wäßr. Lösung mit überschüssiger Salpetersäure (Il., *B.* **19**, 345). Gelbe Nadeln, die sich bald zu Tafeln vereinigen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol. — $2\,C_{10}H_8ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol. Wird aus alkoh. Lösung durch Äther in roten, wasserfreien Prismen gefällt.

Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2-äthylamino-naphthalin** $C_{12}H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Man übergießt

5 g Äthyl-β-naphthylnitrosamin mit 5 g absol. Alkohol, kühlt mit Eis ab, fügt in 2 Portionen 5 g alkoh. Salzsäure hinzu und läßt $1^1/_2$ Stdn. bei 5—8° stehen. Man gießt dann in Wasser und fällt die filtrierte Lösung kalt durch NH_3 (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2471). Entsteht auch aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) und Äthylaminlösung bei 100° (O. F., H.). — Grüne Tafeln (aus Benzol). F: 120—121°. — Geht durch Stehen mit alkoh. Salzsäure in μ-Methyl-α.β-naphthimidazol $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3486) über.

Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2-nitrosamino-naphthalin** $C_{10}H_7O_2N_3 = ON\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $ON\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man eine alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure und dann mit überschüssigem, in warmem Wasser gelöstem Kaliumnitrit versetzt (ILJINSKI, *B.* **19**, 346; HARDEN, OKELL, *P. Ch. S.* No. 230). — Das Kaliumsalz gibt mit Salzsäure und Zinnchlorür die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3811) (H., O.). — $KC_{10}H_6O_2N_3$. Gelbe Krystalle (I.). Enthält nach H., O. 1 Mol. H_2O. — $AgC_{10}H_6O_2N_3$. Blaßgelbe Nadeln (I.).

HO·N——N
N

N-Nitrosoderivat des 1-Nitroso-2-äthylamino-naphthalins $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_2H_5\cdot N(NO)\cdot C_{10}H_6\cdot NO$ s. Syst. No. 1732.

Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1-amino-naphthalin, β-Nitroso-α-naphthylamin** $C_{10}H_8ON_2 = HN:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit 20 g NH_4Cl und 50 g Ammoniumacetat; man rührt die Schmelze beständig um und hält durch Zusatz von Ammoniumcarbonat die Reaktion stark alkalisch (HARDEN, *A.* **255**, 151). — Canthariden-grüne Prismen (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (H.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (H.). Alkal. Kaliumferricyanidlösung oxydiert zu α.β-Naphthofurazan (H.). Schwefelammonium erzeugt 1.2-Diamino-naphthalin (H.). Beim Kochen der alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) mit der gleichen Menge KNO_2, gelöst in wenig Wasser, unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Salzsäure erhält man das Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(1)-oxims-(2) (s. u.) (H., OKELL, *P. Ch. S.* No. 230; vgl. H.). Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Naphthochinon-(1.2)-dioxim (H.). Wird durch Alkalien und Säuren in NH_3 und Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) gespalten (H.). — $C_{10}H_8ON_2 + NaOH$. Hellbraune Warzen. Sehr hygroskopisch (H.). — $C_{10}H_8ON_2 + HCl$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_{10}H_8ON_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Verfilzte Nadeln (H.). — $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellroter amorpher Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser (H.).

Naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(1)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1-äthylamino-naphthalin** $C_{12}H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Entsteht neben viel Harz, wenn man unter häufigem Zusatz von Äthylamincarbonat 1 Tl. Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit 5 Tln. Äthylaminacetat und 2 Tln. Äthylamin-hydrochlorid 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt (HARDEN, *A.* **255**, 162). — Grüne Blättchen (aus verd. Alkohol), welche Krystallwasser enthalten. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 95°.

Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(1)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1-nitrosamino-naphthalin** $C_{10}H_7O_2N_3 = ON\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $ON\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Behandlung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2) in alkoh. Lösung mit KNO_2 und Salzsäure (HARDEN, OKELL, *P. Ch. S.* No. 230; vgl. H., *A.* **255**, 156). — Das Kaliumsalz gibt bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3811) (H., O.). — $NaC_{10}H_6O_2N_3$ (H., O.). — $KC_{10}H_6O_2N_3$. Rötliche Nadeln. Zersetzt sich heftig bei 250° (H., O.).

N==N
N·OH

Naphthochinon-(1.2)-dioxim, β-Naphthochinon-dioxim $C_{10}H_8O_2N_2 = HO\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in möglichst wenig Methylalkohol mit $1^1/_2$ Tln. salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2066), besser beim Versetzen einer heiß hergestellten und dann gekühlten Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in der eben zureichenden Menge Natronlauge mit einer kalten, stark alkal. Lösung von 2—3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 2816; PONZIO, *C.* **1906 I**, 1701; *G.* **36 II**, 105). Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Salzsäure in methylalkoholischer Lösung (G., SCH.). Beim Versetzen einer kalten alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit salzsaurem Hydroxylamin (ILJINSKI, *B.* **19**, 345). Aus Naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-oxim-(2), gelöst in Alkohol, mit der gleichen Menge salzsauren Hydroxylamins, gelöst in wenig Wasser, bei 3—4-stdg. Stehen (HARDEN, *A.* **255**, 154). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 149° (G., SCH.), schmilzt bei 166°

(Brömme, *B.* **21**, 392), bei 180—181° (Ke., M.). Löslich in Alkalien mit rotgelber Farbe (G., Sch.). — Geht beim Schmelzen in α.β-Naphthofurazan (Syst. No. 4494) über (B.). Wird von einer alkal. Kaliumferricyanid-Lösung zu „1.2-Dinitroso-naphthalin" (s. u.) oxydiert (Koreff, *B.* **19**, 182), desgl. von Natriumhypobromit (Il.), sowie von Natriumhypochlorit (Pon.). Wird von Zinnchlorür in alkoh. Lösung zu 1.2-Diamino-naphthalin reduziert (Ko.). Wandelt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder rascher beim Erwärmen seiner alkal. Lösung in α.β-Naphthofurazan um (G., Sch.). Auch Acetylchlorid bewirkt sofort die Bildung des α.β-Naphthofurazans (G., Sch.), desgl. Phenylisocyanat, das dabei in N.N'-Diphenyl-harnstoff übergeht (G., *B.* **22**, 3107). Verbindet sich direkt mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin zu einem Additionsprodukt (Polonowsky, *B.* **21**, 184). — $KC_{10}H_7O_2N_2$. *B.* Durch Versetzen einer alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.2)-dioxim mit alkoh. Kali und Zusatz von Äther zu dieser Lösung (Il.). Braunroter amorpher Niederschlag. — $AgC_{10}H_7O_2N_2$. *B.* Durch Fällen einer alkoh.-ammoniakalischen Lösung von Naphthochinon-(1.2)-dioxim mit alkoh. Silbernitratlösung (Ko.). Dunkelroter Niederschlag.

„1.2-Dinitroso-naphthalin", „β-Naphthochinondioximperoxyd" $C_{10}H_6O_2N_2$ = O·N:$C_{10}H_6$:N·O (?)[1]. Zur Konstitution vgl. Ponzio, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 313. — *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-dioxim durch Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanidlösung, Kaliumpermanganatlösung, Salpetersäure (Koreff, *B.* **19**, 182), mit Natriumhypobromitlösung (Iljinski, *B.* **19**, 350), Natriumhypochloritlösung (Pon.). Aus 2-Nitro-1-azido-naphthalin (Bd. V, S. 565) durch Erhitzen auf 150° (Noelting, Kohn, *Ch. Z.* **18**, 1095; Forster, Fierz, *Soc.* **91**, 1947). Aus 1-Nitro-2-azido-naphthalin beim Erhitzen (N., Kohn) oder beim Kochen der Lösungen in Alkohol oder Eisessig (Fo., Fi.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Kor.), 127° (I.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (I.). Löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (Kor.; I.); schwer löslich in Äther (I.). Unlöslich in Alkalien und Säuren (Kor.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (I.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure α.β-Naphthofurazan (Syst. No. 4494) neben 1.2-Diamino-naphthalin (Pon.). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 40—50° entsteht ein Dinitroderivat (S. 724) (Pon.).

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximmethyläther-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·O·CH_3. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-methyläther (S. 714) durch Kochen der alkoh. Lösung mit freiem Hydroxylamin (Koreff, *B.* **19**, 177). — Hellgelb. F: 161° (Hantzsch, Glover, *B.* **39**, 4171). Unlöslich in Wasser (K.). Über Farbintensität in Alkohol, Benzol und Chloroform s. H., G., *B.* **39**, 4172; **40**, 4348. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber oder orangegelber Farbe (K.; H., G., *B.* **39**, 4171; **40**, 4347). Diese Lösungen zersetzen sich langsam unter Bildung von α.β-Naphthofurazan (H., G., *B.* **39**, 4170). — $KC_{11}H_9O_2N_2 + C_{11}H_{10}O_2N_2$. *B.* Durch Fällung der alkoh. Lösung der Verbindung mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliummethylat, gelöst in Äther (H., G., *B.* **40**, 4347). — $KC_{11}H_9O_2N_2$. *B.* Durch Digerieren der freien Verbindung mit konz. Kalilauge (H., G., *B.* **40**, 4347). — $AgC_{11}H_9O_2N_2 + C_{11}H_{10}O_2N_2$. Rot (H., G., *B.* **40**, 4347).

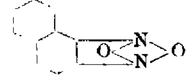
Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-oximmethyläther-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·O·CH_3. *B.* Aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.2)-dioxims durch Kochen mit Methyljodid und Äther (K., *B.* **19**, 177). Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-methyläther (S. 716) durch Kochen der alkoh. Lösung mit freiem Hydroxylamin (K.). — Hellgelbes Öl. In Alkali löslich.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximäthyläther-(1) $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·O·C_2H_5. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen gleicher Teile von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-äthyläther (S. 714) und salzsaurem Hydroxylamin mit der 100-fachen Menge 80 %igem Alkohol (Iljinski, *B.* **19**, 341). — Grüngelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich schwer löslich in verd. Alkohol, verd. Essigsäure und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge α.β-Naphthofurazan. — $KC_{12}H_{11}O_2N_2$. *B.* Aus der alkoh. Lösung der Verbindung mit alkoh. Kali (I.). Braune Nadeln.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-oximbenzyläther-(1) $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·O·CH_2·C_6H_5. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-benzyläther (S. 715) mit freiem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (Hantzsch, Glover, *B.* **39**, 4171). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Aceton). F: 168°; in alkoh. Kali mit Orangefarbe, in konz. Säuren mit roter Farbe löslich (H., G., *B.* **39**, 4171). Über Farbintensität in Alkohol, Benzol und Chloroform s. H., G., *B.* **39**, 4172; **40**, 4349. — Geht rasch in alkoh.-alkal. Lösung in α.β-Naphthofurazan über (H., G., *B.* **40**, 4349).

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Green, Rowe (*Soc.* **103**, 897; **111**, 613) und Forster, Barker (*Soc.* **103**, 1918) ist die Konstitution dieser Verbindung durch nebenstehende Formel auszudrücken.



Naphthochinon-(1.2)-formylhydrazon-(2) bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformaldehyd-(2)** $C_{11}H_8O_2N_2$ = O:$C_{10}H_6$:N·NH·CHO bezw. HO·$C_{10}H_6$·N:N·CHO. *B.* Aus β-Naphthochinon und salzsaurem Formylhydrazin in wäßr. Lösung (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 95). — Hellbraune Nadeln (aus Aceton). F: 168° (Zers.).

Naphthochinon-(1.2)-semicarbazon-(2) bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformamid-(2)** $C_{11}H_9O_2N_3$ = O:$C_{10}H_6$:N·NH·CO·NH_2 bezw. HO·$C_{10}H_6$·N:N·CO·NH_2. *B.* Aus β-Naphthochinon und salzsaurem Semicarbazid (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 330). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). — Zersetzt sich bei 184°. Spaltung mit Alkalien liefert α-Naphthol.

Naphthochinon-(1.2)-guanylhydrazon-(2) bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformamidin-(2)** $C_{11}H_{10}ON_4$ = O:$C_{10}H_6$:N·NH·C(:NH)·NH_2 bezw. HO·$C_{10}H_6$·N:N·C(:NH)·NH_2. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen einer alkoh. Lösung von β-Naphthochinon mit 1 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat, gelöst unter Zusatz von etwas Salpetersäure in heißem Wasser; man macht die Base aus dem Nitrat mit Ammoniak frei (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 323). — Braune Krystalle. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Beginnt unter vollständiger Zersetzung bei 175—180° gelb zu sublimieren und schmilzt bei ca. 202°. Löslich in Wasser und Alkohol. Das Nitrat gibt bei der Einw. von Alkalien NH_3, etwas α-Naphthol und eine Verbindung $C_{11}H_7ON_3$ (s. u.). — $C_{11}H_{10}ON_4$ + HCl. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 278°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{10}ON_4$ + HNO_3. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 217°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{11}H_7ON_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3 g des Nitrats des Naphthochinon-(1.2)-guanylhydrazons-(2) (s. o.) mit 200 ccm Wasser und 60 g KOH. Man verdünnt mit Wasser, säuert an und schüttelt etwas α-Naphthol mit Äther aus. Der ungelöste gelbe Niederschlag wird in NH_3 gelöst und durch H_2SO_4 wieder gefällt (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 324). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Eisessig. Die Lösung in Alkohol ist rot und fluoresciert grün. Löslich in Alkalien. — $NaC_{11}H_6ON_3$. Gelbgrüne Nadeln. Sehr hygroskopisch. — $AgC_{11}H_6ON_3$. Orangeroter Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-semicarbazon-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_4$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·NH·CO·NH_2. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) und salzsaurem Semicarbazid (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 332). — Gelbe Nadeln. F: ca. 189°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-guanylhydrazon-(2) $C_{11}H_{11}ON_5$ = HO·N:$C_{10}H_6$:N·NH·C(:NH)·NH_2. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Aminoguanidinnitrat in alkoh.-wäßr. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 326). — $C_{11}H_{11}ON_5$ + HNO_3. Gelb. Schmilzt gegen 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_4NO_3 und die Verbindung $C_{11}H_8ON_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_8ON_4$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrats des Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-guanylhydrazons-(2) mit Wasser. Zur Reinigung wird der gebildete Niederschlag in konz. Salzsäure gelöst und durch Wasser gefällt (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 326). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 240°. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien. — Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{10}N_4$ (s. u.). — $C_{11}H_8ON_4$ + HCl. Gelbe Nadeln. die beim Stehen mit der Mutterlauge in rote Krystalle übergehen. Wird von Wasser zerlegt. — $C_{11}H_8ON_4$ + HNO_3. Wird von Wasser zersetzt.

Verbindung $C_{11}H_{10}N_4$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Behandeln der Verbindung $C_{11}H_8ON_4$ mit $SnCl_2$ und Salzsäure (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 327). — Die freie Base ist sehr oxydierbar. $FeCl_3$ erzeugt aus dem salzsauren Salz eine Verbindung $C_{11}H_8N_4$ (s. u.). — $C_{11}H_{10}N_4$ + HCl. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{11}H_8N_4$. *B.* Fällt beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Salzes $C_{11}H_{10}N_4$ + HCl (s. o.) mit viel $FeCl_3$ aus (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien. — $C_{11}H_8N_4$ + HCl. — $C_{11}H_8N_4$ + HNO_3.

Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_{10}H_6ON_2$ = O:$C_{10}H_6(N_2)$ s. 1-Diazo-naphthol-(2), Syst. No. 2199.

Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_{10}H_6ON_2$ = O:$C_{10}H_6(N_2)$ s. 2-Diazo-naphthol-(1), Syst. No. 2199.

3-Chlor-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_5O_2Cl$ = O:$C_{10}H_5Cl$:O. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 1 Tl. β-Naphthochinon und 10 Tln. Eisessig, bis sich alles gelöst hat, gießt die Lösung in ca. 3 Tle. heißen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* **19**, 2497; Z., SCHMIDT,

B. **27**, 737). Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1.3-Dichlor-2-oxy-naphthalin mit konz. Salpetersäure (Z., KEGEL, *B.* **21**, 3386). Beim Behandeln von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Sodalösung (Z., KEGEL, *B.* **21**, 3380, 3552). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 172° (Z.). Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform (Z.). Unlöslich in Soda (Z.). — Chlorkalklösung erzeugt u. a. das Lacton $C_{10}H_6O_4Cl_2$ der α.α-Dichlor-β-oxy-o-carboxy-hydrozimtsäure und 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden (Z., SCH.). Löst sich langsam in verd. Alkalilauge, dabei in 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) übergehend (Syst. No. 778) (Z.). Wird von SO_2 in Eisessig zu 3-Chlor-1.2-dioxy-naphthalin reduziert (Z.). Gibt mit alkoh. Ammoniak 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 3-Chlor-4-amino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 778) (Z.). Analog entsteht mit Anilin in alkoh. Lösung 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Chlor-4-anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604) (Z.).

3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **3-Chlor-1-nitroso-naphthol-(2)** $C_{10}H_6O_2NCl = O:C_{10}H_5Cl:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot NO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor (bereitet aus 3 g 90%igem Braunstein mit Salzsäure) in eine gekühlte Lösung von 5 g Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in 35 g Chloroform (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 141). — Gelbrote Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 167—168°. Leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und durch Wasser unzersetzt fällbar. — Salpetersäure (D: 1,4) oxydiert in Eisessiglösung zu 3-Chlor-naphthochinon-(1.2). Erhitzt man 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in essigsaurer Lösung mit konz. Schwefelsäure auf 80—90°, bis eine Probe mit Wasser einen tief braunroten Niederschlag gibt, so erhält man 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1) (Syst. No. 778). Erwärmt man länger, so entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4), das auch beim Kochen der Eisessiglösung des 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) mit konz. Salzsäure entsteht. — $NaC_{10}H_5O_2NCl$. Grüne Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser und verd. Alkohol.

3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Durch Chlorieren von β-Naphthochinon in Eisessig (ZINCKE, *B.* **19**, 2499). Bei der Oxydation einer heißen eisessigsauren Lösung von 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., SCHMUNK, *A.* **257**, 147). Durch Einleiten von Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 10 g salzsaurem 2-Oxy-1-amino-naphthalin und 100 g Eisessig (Z., *B.* **19**, 2499; Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 347). Aus 3.4-Dichlor-3-nitro-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 701) durch Behandlung mit Acetylchlorid bei 100° (Z., SCHARFENBERG, *A.* **268**, 303). — Rote Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 184° (Z.). Sublimiert unzersetzt (Z.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform (Z.). — Chlorkalk erzeugt 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden und ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon-o-carbonsäure (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 744). SO_2 reduziert zu 3.4-Dichlor-1.2-dioxy-naphthalin (Z.). 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) liefert mit NH_3 in alkoh. Lösung 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 3-Chlor-4-amino-naphthochinon-(1.2) (Z.). Löst sich in kalter verd. Natronlauge, dabei in 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1087) übergehend (Z.; Z., E.). Wird von Natriumäthylat in 3-Chlor-4-äthoxy-naphthochinon-(1.2) übergeführt (HIRSCH, *B.* **33**, 2414). Bei der Einw. von Natriummalonester auf 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) in Alkohol erhält man die Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C[:C(CO_2C_2H_5)_2]\cdot CCl \\ CO\text{——————}C\cdot OH\end{array}\right.$ bezw. $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CCl \\ CO\text{——————}CO\end{array}\right.$ (Syst. No. 1458) (H.; vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687). 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) liefert mit Methylamin 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) bezw. 3-Chlor-4-methylamino-naphthochinon-(1.2) (Z., FRÖLICH, *B.* **20**, 2893). Analog entsteht mit Anilin 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Chlor-4-anilino-naphthochinon-(1.2) (Z.).

3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **3.4-Dichlor-1-nitroso-naphthol-(2)** $C_{10}H_5O_2NCl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot NO$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 3.3.4-Trichlor-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 700) in Methylalkohol mit konz. Kalilauge; man zerlegt das Salz durch verd. Salzsäure (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 145). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, heißem Eisessig und in Benzol. — Salpetersäure (D: 1,4) oxydiert in Eisessiglösung zu 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. 2-Chlor-4-nitroso-1.3-dioxy-naphthalin.

3-Brom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_5O_2Br = O:C_{10}H_5Br:O$. *B.* Man versetzt 5 Tle. β-Naphthochinon, verteilt in 75 Tln. Eisessig, mit 6 Tln. Brom, gießt nach erfolgter Lösung

in ca. 250 Tle. heißen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* **19**, 2495; Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 738). — Rote Nadeln oder Prismen. F: 177—178° (Z.). Sublimiert unzersetzt (Z.). Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig (Z.). Unlöslich in Soda (Z.). — Chlorkalklösung, zweckmäßig mit etwas HNO_3 versetzt, erzeugt das Lacton $C_{10}H_6O_4ClBr$ der α-Chlor-α-brom-β-oxy-o-carboxy-hydrozimtsäure, daneben etwas 2-Chlor-2-brom-1.3-dioxo-hydrinden (S. 697) (Z., SCH.). Löst sich langsam in verdünnter kalter Natronlauge, dabei in 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) übergehend (Z.). Gibt mit Ammoniak das 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 3-Brom-4-amino-naphthochinon-(1.2) (Z.; Z., GERLAND, *B.* **20**, 1515). Liefert mit Anilin 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Brom-4-anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604) (Z.; BRÖMME, *B.* **21**, 390).

3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **3-Brom-1-nitroso-naphthol-(2)** $C_{10}H_6O_2NBr = O:C_{10}H_5Br:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot NO$. *B.* Beim Auflösen von 3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 701) in Alkalien oder beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig (BRÖMME, *B.* **21**, 388). Entsteht auch beim Versetzen einer kalten eisessigsauren Lösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit Brom (B.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (B.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und Essigsäure 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 153). Beim Behandeln mit Schwefelsäure und Eisessig entsteht 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Z., SCH.).

3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **3-Brom-2-nitroso-naphthol-(1)** $C_{10}H_6O_2NBr = O:C_{10}H_5Br:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot NO$. *B.* Beim Auflösen von 3.4-Dibrom-1-oxo-2-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 701) in Alkalien oder beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig (BRÖMME, *B.* **21**, 390). Entsteht auch beim Versetzen einer kalten Eisessiglösung von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Brom (B.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol); dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Äther mit brauner Farbe.

4-Brom-naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_{10}H_5ON_2Br = O:C_{10}H_5Br(N_2)$ s. 4-Brom-1-diazo-naphthol-(2), Syst. No. 2199.

4-Brom-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_{10}H_5ON_2Br = O:C_{10}H_5Br(N_2)$ s. 4-Brom-2-diazo-naphthol-(1), Syst. No. 2199.

6-Brom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_5O_2Br = O:C_{10}H_5Br:O$. *B.* Man behandelt 1.6-Dibrom-2-oxy-naphthalin in Eisessig mit Salpetersäure und zersetzt das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Erwärmen mit Essigsäure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721). Aus 1.6-Dibrom-2-amino-naphthalin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung bei 0°, Eintragen der Lösung in siedendes Wasser und Kochen bis zur völligen Zersetzung der Diazoniumverbindung (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 54). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 150° (C., P.). F: 145° (A., R.). Ziemlich leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Essigsäure und Ligroin (C., P.).

3-Chlor-4-brom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_2ClBr = O:C_{10}H_4ClBr:O$. *B.* Durch Zufügen von 4 g Brom zu einer warmen Lösung von 5 g 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) in 90 ccm Eisessig und sofortiges Eingießen der roten Lösung in 300 ccm siedendes Wasser (HIRSCH, *B.* **33**, 2412). — Broncefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 181,5°. — Gibt mit alkoh. Anilinlösung 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Chlor-4-anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604).

3.4-Dibrom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_2Br_2 = O:C_{10}H_4Br_2:O$. *B.* Beim Versetzen einer heißen eisessigsauren Lösung von 3-Brom-naphthochinon-(1.2) mit viel Brom (ZINCKE, *B.* **19**, 2496). Aus 2-Oxy-1-amino-naphthalin oder seinem Sulfat mit chlorfreiem Brom (Z.). — Rote Blätter oder Täfelchen (aus Eisessig). F: 172—174° (Z.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (Z.). — Liefert mit NH_3 und Anilin dieselben Produkte wie 3-Brom-naphthochinon-(1.2) (Z.). Reagiert mit Natriummalonester in Alkohol unter Bildung der Verbindung $C_6H_4\langle{C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CBr \atop CO—————C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CBr \atop CO—————CO}$ (Syst. No. 1458) (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2905; **32**, 264; vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687).

3.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_2Br_2 = O:C_{10}H_4Br_2:O$. *B.* Man behandelt 1.3.6-Tribrom-2-oxy-naphthalin mit Salpetersäure und zersetzt das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Erwärmen mit Essigsäure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295; *B.* **24** Ref., 721). — F: 150°.

4.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_2Br_2 = O:C_{10}H_4Br_2:O$. *B.* Man suspendiert 10 g 1.4.6-Tribrom-2-amino-naphthalin in ca. 40 g konz. Salzsäure, versetzt mit etwas Wasser, diazotiert bei 0° mit $NaNO_2$ und kocht die Diazoniumlösung mit ca. der 20-fachen Menge Wasser (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 15). — Orangegelbe Nädelchen oder Blättchen (aus Petroläther). Schwärzt sich bei 120—130°, schmilzt bei ca. 200° unter völliger Zersetzung. Schwer

löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Bräunt sich am Licht. — Schweflige Säure reduziert erst bei 120—130° zum 4.6-Dibrom-1.2-dioxy-naphthalin. Wird durch Alkalien oder Ammoniak nicht gelöst, sondern in der Hitze verharzt.

3.4.6-Tribrom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_3O_2Br_3 = O:C_{10}H_3Br_3:O$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3.4.6-Tetrabrom-2-oxy-naphthalin mit Eisessig und Salpetersäure (ARMSTRONG, ROSSITER, *Chem. N.* **63**, 295, 296; *B.* **24** Ref., 721). — F: 190°.

x.x.x.x-Tetrabrom-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_2O_2Br_4 = O:C_{10}H_2Br_4:O$. *B.* Aus 10 g Pentabrom-2-oxy-naphthalin (Bd. VI, S. 653) bei 2-stdg. Kochen mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,15) (FLESSA, *B.* **17**, 1481). — Zinnoberrote Krystallkörner. F: 164°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Äther, etwas reichlicher in siedendem Eisessig und Chloroform, beträchtlich in heißem Benzol. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in warmer Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 150° Tribromphthalsäure.

3-Nitro-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_5O_4N = O:C_{10}H_5(NO_2):O$. *B.* Aus β-Naphthochinon durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure (STENHOUSE, GROVES, *A.* **194**, 203; *Soc.* **33**, 416). Aus β-Naphthochinon und Diacetyl-orthosalpetersäure (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). Aus 3.4-Dichlor-3-nitro-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 701) mit Zinnchlorür in Eisessig (ZINCKE, SCHARFENBERG, *A.* **268**, 304). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch von je 10 g β-Naphthochinon und 20 g Salpetersäure (D: 1,38—1,40) kurze Zeit auf 80—90° und gießt in Wasser (ZI., LATTEN, *A.* **268**, 275; ZI., NOACK, *A.* **295**, 12 Anm. 1; vgl. ZÄRTLING, *B.* **23**, 175). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 158° (ST., G.). Unlöslich in CS_2, wenig löslich in Äther, leichter in Benzol und kochendem Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig (ST., G.). Wird von Salpetersäure (D: 1,52) nicht verändert (ZÄ.). — Läßt sich durch Behandlung mit wäßr. schwefliger Säure und Erwärmen der Lösung in 3-Nitro-1.2-dioxy-naphthalin überführen (ZÄ.; ZI., NO.). Dasselbe Reduktionsprodukt entsteht durch Einw. von Phenylhydrazin auf 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (ZÄ.). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure erst zu 3-Nitro-1.2-dioxy-naphthalin, dann zu 3-Amino-1.2-dioxy-naphthalin reduziert (G., *Soc.* **45**, 299; KORN, *B.* **17**, 907). Beim Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung des 3-Nitro-naphthochinons-(1.2) in Chloroform entsteht das Hydrat des 3.4-Dichlor-3-nitro-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $O:C_{10}H_5Cl_2(NO_2):O + H_2O$ (ZI., SCH.). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung des 3-Nitro-naphthochinons-(1.2) bis zur Sättigung entsteht o-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure $O_2N\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1291) neben der Verbindung $C_9H_5O_4N$ (s. u.) (ZI., L.). Gießt man die mit Chlor gesättigte eisessigsaure Lösung des 3-Nitro-naphthochinons-(1.2) in Wasser, so erhält man 3-[Dichlornitromethyl]-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CCl_2\cdot NO_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2463) (ZI., L.). Beim Stehen von 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit Chlorkalklösung entsteht eben diese Verbindung (ZI., SCH.). Salzsaures Hydroxylamin erzeugt mit 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) ein Additionsprodukt $C_{10}H_5O_4N + NH_2\cdot OH$ (ZÄ.). Erwärmt man 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit Methylalkohol, so erhält man 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 777) (ZI., NEUMANN, *A.* **278**, 173, 188); mit Propylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol entstehen keine analogen Verbindungen (ZI., NEU.). Behandelt man 3-Nitro-naphthochinon-(1.2), gelöst in heißem Alkohol, mit der gleichen Menge Anilin, so bildet sich 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 1604) (BRAUNS, *B.* **17**, 1134; vgl. KO.). Mit überschüssigem Anilin gewinnt man die Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (Syst. No. 1598, bei Anilin) (B.; vgl. KO.).

Verbindung von 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit Hydroxylamin $C_{10}H_5O_4N + NH_2\cdot OH$. *B.* Man schlämmt 2 g 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit 20 ccm Eisessig oder Alkohol an und gibt eine Lösung von 0,7 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser hinzu (ZÄRTLING, *B.* **23**, 180). — Gelbliches hygroskopisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 140—141°. Unlöslich in siedendem Äther und Aceton, sehr wenig löslich in Benzol. — Beim Kochen mit Essigsäure entsteht 3-Nitro-1.2-dioxy-naphthalin.

Verbindung $C_9H_5O_4N$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) in Eisessiglösung, neben dem Hauptprodukt o-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 289; vgl. GABRIEL, *B.* **36**, 573). Nadeln oder Blätter (aus Essigsäure). Sintert bei 175°, schmilzt bei 194—195° unter Zersetzung (G.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Z., L.). Eine kalte Lösung von methylalkoholischem Kali erzeugt eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$ [Nadeln (aus Benzol + Benzin) vom Schmelzpunkt 147°] (Z., L.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Phenol grünblau, dann indigoblau (G.).

6-Nitro-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_{10}H_5O_3N_3 = O:C_{10}H_5(NO_2)(N_2)$ s. 6-Nitro-2-diazo-naphthol-(1), Syst. No. 2199.

8-Nitro-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_{10}H_5O_3N_3 = O:C_{10}H_5(NO_2)(N_2)$ s. 8-Nitro-2-diazo-naphthol-(1), Syst. No. 2199.

4-Chlor-3-nitro-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_4O_4NCl = O:C_{10}H_4Cl(NO_2):O$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1.4-Dichlor-naphthol-(2) mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3388). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in heißem Benzol oder Eisessig. — Liefert mit Anilin 3-Nitro-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874).

„1.2-Dinitroso-x.x-dinitro-naphthalin" $C_{10}H_4O_6N_4 = \overline{O \cdot N:C_{10}H_4(NO_2)_2:N \cdot O}$(?). *B.* Bei kurzem Erhitzen der Lösung des „1.2-Dinitroso-naphthalins" (S. 719) in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) auf 40—50° (PONZIO, *C.* **1906** I, 1700; *G.* **36** II, 316). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 212°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; löslich in Alkalien mit roter Farbe, etwas löslich in Salpetersäure.

2. ***1.4-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(1.4), $a_1.a_2$-Diketo-dihydronaphthalin, Naphthochinon-(1.4), α-Naphthochinon*** $C_{10}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel. Über den strukturellen Unterschied und die geringere Reaktionsfähigkeit des α-Naphthochinons im Vergleich mit Benzochinon-(1.4) und Naphthochinon-(2.6) vgl. WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1408.

Bildung. Aus Naphthalin durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (GROVES, *Soc.* **26**, 209; *A.* **167**, 357), mit Cerisulfat in 15—20%iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 158609; *C.* **1905** I, 840), mit Manganisalzen, die man nach Beendigung der Oxydation elektrolytisch regeneriert (LANG, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73). Durch elektrolytische Oxydation in einem Gemisch von Aceton und verd. Schwefelsäure in der Kälte (in geringer Menge) (PANCHAUD DE BOTTENS, *Z. El. Ch.* **8**, 673), besser durch elektrolytische Oxydation in 20%-iger Schwefelsäure bei Gegenwart von Cerverbindungen bei 40—60° (Höchster Farbw., D. R. P. 152063; *C.* **1904** II, 71). Aus α-Naphthol und Diacetyl-orthosalpetersäure in geringer Menge, neben 2-Nitro-1-oxy-naphthalin (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). Bei der Oxydation von α-Naphthol mit CrO_3 in Eisessig in geringer Menge (O. MILLER, *B.* **14**, 1602). Aus α-Naphthylamin oder N.N-Dimethyl-α-naphthylamin mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 2306). Bei der Oxydation von salzsaurem 1.4-Diamino-naphthalin in heißer wäßr. Lösung mit CrO_3 (LIEBERMANN, *A.* **183**, 242). Bei der Oxydation von salzsaurem 1-Oxy-4-amino-naphthalin in heißer wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure mit überschüssiger verd. Chromsäurelösung (LIE., *A.* **183**, 248; *B.* **14**, 1796), oder bei der Oxydation mit Eisenchloridlösung (LIE., *A.* **183**, 248; ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 70). Aus 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (Mo., RE., NOE., *B.* **12**, 2306).

Darstellung. In eine durch Eiswasser abgekühlte Lösung von 400 g CrO_3 in 740 g 80%iger Essigsäure gießt man allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 100 g Naphthalin in 1 kg 99%iger Essigsäure und läßt das Gemisch ca. 3 Tage unter zeitweiligem Schütteln bei 15—20° stehen. Dann fällt man das α-Naphthochinon durch ca. 8,5 Liter Wasser aus (O. MILLER, Ж. **16**, 417; *B.* **17** Ref., 355; vgl. PLIMPTON, *Soc.* **37**, 634; JAPP, N. H. J. MILLER, *Soc.* **39**, 220). 1 Tl. α-Naphthylamin löst man in 25 Tln. Wasser und 6 Tln. H_2SO_4 und trägt in die abgekühlte Lösung allmählich $2^1/_2$ Tle. pulverisiertes Kaliumdichromat ein; aus dem entstandenen Niederschlage zieht man nach dem Trocknen durch Äther das Chinon aus (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 2306). Man verreibt salzsaures 1-Oxy-4-amino-naphthalin mit 6 Tln. verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 4 Tle. Wasser), fügt Eisstücke hinzu und dann eine kalte Lösung von $^1/_2$ Tl. $K_2Cr_2O_7$ in der 10-fachen Menge Wasser (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 70). Man löst 20 g salzsaures 1-Oxy-4-amino-naphthalin in einem Gemisch von 600 ccm Wasser und 35 ccm Schwefelsäure (D: 1,84) heiß und gießt rasch in eine kalte Lösung von 32 g $Na_2Cr_2O_7$ in wenig Wasser (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 31). — Man reinigt α-Naphthochinon durch Destillation mit Wasserdämpfen (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1796).

Physikalische Eigenschaften. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). Triklin (HIRSCHWALD, *A.* **183**, 243). Riecht wie gewöhnliches Benzochinon (GROVES, *Soc.* **26**, 210; *A.* **167**, 358). F: 125° (GR.), 126° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Beginnt schon unter 100° zu sublimieren (GR.). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 236, 257. Verflüchtigt sich leicht im Wasserdampfstrome (GR.). Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in Petroläther, reichlich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, löslich in Eisessig (GR.). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 511. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1103,4 Cal., bei konstantem Druck: 1103,7 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 512; *A. ch.* [7] **21**, 562).

Chemisches Verhalten. α-Naphthochinon löst sich in konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt (GROVES, *Soc.* **26**, 210; *A.* **167**, 358); beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt anfangs geringe CO_2-Entwicklung, zum Schluß heftige SO_2-Entwicklung auf (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **137**, 263). Löst sich in Alkalien mit rötlichbrauner Farbe (GR.); beim Stehen dieser Lösung an der Luft entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) (Syst. No. 778) (KOWALSKI, *B.* **25**, 1659). Läßt man auf α-Naphthochinon 25—30 Tle. Chlorkalklösung, 3,5—4% HClO enthaltend, einwirken, so bildet sich Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\ |\\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2480) als Hauptprodukt (ZINCKE, *B.* **25**, 3602; ZI., WIEGAND, *A.* **286**, 71), neben Phthalsäure und etwas ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon-o-carbonsäure (ZI., *B.* **25**, 3602 Anm.). Bei der Einw. von nicht getrockneter flüssiger salpetriger Säure (aus $As_2O_3 + HNO_3$) entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}>C:N_2O_3$ (S. 726) (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 543). α-Naphthochinon gibt mit Diacetylorthosalpetersäure in der Wärme Phthalsäure und 5-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Juglon) (A. PICTET, DE KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). Geschwindigkeit der Oxydation des α-Naphthochinons mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von überschüssigem Natriumdicarbonat: DALY, *C.* **1907** II, 67. Verhalten des α-Naphthochinons gegen $FeCl_3$: WICHELHAUS, *B.* **30**, 2200. α-Naphthochinon wird von SO_2 in der Kälte kaum angegriffen (GROVES, *Soc.* **26**, 210; *A.* **167**, 358). Beim Erhitzen mit schwefliger Säure auf 140—150° entsteht etwas 1.4-Dioxy-naphthalin neben viel amorphen Produkten (PLIMPTON, *Soc.* **37**, 635). Beim Kochen von α-Naphthochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bildet sich die Doppelverbindung von α-Naphthochinon mit 1.4-Dioxy-naphthalin, während beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor letzteres allein entsteht (GR.). Bei länger dauernder Einw. von starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf α-Naphthochinon bildet sich 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(2.2') (KORN, *B.* **17**, 3025). α-Naphthochinon wird von Zinn und Salzsäure zu 1.4-Dioxy-naphthalin reduziert (PLI.). Besser erhält man letzteres durch Reduktion mit Zinnchlorür und sehr verd. Salzsäure (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 32). Sättigt man eine Lösung von 1 Tl. α-Naphthochinon in 15 Tln. Eisessig mit Chlor, so erhält man 2.3-Dichlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (ZINCKE, M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2756); mit Brom gewinnt man die analoge Verbindung (ZI., M. SCH.). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder konz. Schwefelsäure liefert α-Naphthochinon 1.2.4-Triacetoxy-naphthalin (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 345). Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht aus α-Naphthochinon ein graues amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, wohl aber teilweise in Eisessig mit blauer Farbe löst (v. KNAPP, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 178). α-Naphthochinon liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (12 Tle. H_2SO_4 + 10 Tle. Wasser) oder beim Erwärmen mit Eisessig und H_2SO_4 ein violettes, bei 270° noch nicht schmelzendes, unlösliches Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, *B.* **18**, 967). Ammoniak verwandelt das α-Naphthochinon in einen braunen amorphen Körper (ZINCKE, *B.* **12**, 1645; PLIMPTON, *Soc.* **37**, 641).

α-Naphthochinon liefert mit Cyclopentadien Cyclopentadien-α-naphthochinon $C_{15}H_{12}O_2$ (S. 726) (ALBRECHT, *A.* **348**, 46). Kondensiert sich mit Diphenylcarbinol in eisessigschwefelsaurer Lösung zu 2-Benzhydryl-naphthochinon-(1.4) (S. 837) (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351; MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2149). Liefert mit α-Naphthol in Benzin die Verbindung $C_{10}H_6O_2 + C_{10}H_7\cdot OH$ (S. 726) (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). Kondensiert sich mit α-Naphthol in Eisessig bei Gegenwart von etwas verd. Schwefelsäure zu 1.4-Dioxy-2-α-naphthoxy-naphthalin (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 2566; D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). Addiert Hydrochinon unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_6O_2 + C_6H_4(OH)_2$ (URBAN, *M.* **28**, 300). Gibt mit 1 Mol. 1.4-Dioxy-naphthalin ein Additionsprodukt (Naphthochinhydron) (GROVES, *Soc.* **26**, 210; *A.* **167**, 359). Kondensiert sich in Eisessig bei Gegenwart einiger Tropfen verd. Schwefelsäure mit Pyrogallol zu 1.4-Dioxy-2-[2.3-dioxy-phenoxy]-naphthalin (BLUMENFELD, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1464, 2565; D. R. P. 96565; *Frdl.* **5**, 671). α-Naphthochinon gibt mit 2 Mol.-Gew. Diphenylketen, angewandt in Form seiner Chinolinverbindung $C_9H_7N + 2C_{14}H_{10}O$ (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077), in siedendem Toluol α-Naphthochinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 761) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1361). Liefert, mit 3 Tln. Benzoesäure auf 160° erhitzt, die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$ (s. bei Benzoesäure, Syst. No. 897) (JAPP, N. H. J. MILLER, *Soc.* **39**, 221). Dampft man eine alkoh. Lösung von α-Naphthochinon mit überschüssiger Methylaminacetatlösung ein, so erhält man 2-Methylamino-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2) (Syst. No. 1874) neben 1.4-Dioxy-naphthalin (ZINCKE, *B.* **12**, 1646; PLIMPTON, *Soc.* **37**, 640). Analog verläuft die Reaktion mit Dimethylamin (PL.) und mit Anilin (ZI.; PL.). Einw. von Diphenylamin auf α-Naphthochinon bei Gegenwart von Salzsäure: ZI.; PL. Versetzt man α-Naphthochinon, suspendiert in der 10—15-fachen Menge Eisessig, mit etwas mehr als der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin,

gelöst in der 15-fachen Menge Wasser, so erhält man 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3026). Aus α-Naphthochinon und Diazomethan in äther. Lösung entsteht ein weißer, nachdunkelnder Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Eisessig bis zur Lösung in die Verbindung nebenstehender Formeln (Syst. No. 3537) umwandelt (v. PECHMANN, SEEL, *B.* 32, 2297).

$$C_6H_4\left\{ {C(OH)\!:\!C\!-\!CH \atop C(OH)\!:\!C\!-\!NH} \right\} N \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4\left\{ {CO\!\cdot\!CH\!\cdot\!CH \atop CO\!\cdot\!CH\!\cdot\!NH} \right\} N$$

— Die alkoh. Lösung von α-Naphthochinon färbt sich auf Zusatz von Natriummalonester grünblau (LIEBERMANN, *B.* 31, 2906).

Analytisches. Mikrochemischer Nachweis von α-Naphthochinon: BEHRENS, *Ch. Z.* 26, 1154. Bestimmung durch Titration mit $SnCl_2$: BOSWELL, *Am. Soc.* 29, 230.

Verbindung von α-Naphthochinon mit Antimonpentachlorid $C_{10}H_6O_2 + 2SbCl_5$. *B.* Aus den Komponenten in CS_2 (K. H. MEYER, *B.* 41, 2573). — Rote Nadeln. Wird im Exsiccator grünlich unter Zersetzung. Durch Alkohol wird das Chinon regeneriert.

Verbindung von α-Naphthochinon mit α-Naphthol $C_{10}H_6O_2 + C_{10}H_8O$. *B.* Aus den Komponenten in Benzin (K. H. M., *B.* 42, 1153). — Rote Nadeln. F: 97°.

Verbindung von α-Naphthochinon mit Hydrochinon $C_{10}H_6O_2 + C_6H_6O_2$. *B.* Aus α-Naphthochinon und Hydrochinon in Äther + Petroläther (URBAN, *M.* 28, 300). Aus 1.4-Dioxy-naphthalin und Benzochinon-(1.4) in Äther (U.). — Blättchen oder Nadeln (aus Äther + Petroläther), im auffallenden Licht dunkelgrün und lebhaft metallglänzend, im durchfallenden Licht rubinrot bis rotbraun. Rhombisch (GRENGG, *M.* 28, 305). F: 123° (U.). — Wird durch Wasser in α-Naphthochinon und Hydrochinon zersetzt; in der gleichen Weise wirken siedendes Alkohol, heißer Eisessig und siedender Petroläther (U.).

Verbindung von α-Naphthochinon mit 1.4-Dioxy-naphthalin, Naphthochinhydron $C_{10}H_6O_2 + C_{10}H_8O_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Naphthochinon und 1.4-Dioxy-naphthalin (GROVES, *Soc.* 26, 210; *A.* 167, 359). Beim Kochen von α-Naphthochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (G.). — Dunkelpurpurfarbige Krystalle. — Wird durch HI in 1.4-Dioxy-naphthalin und durch Oxydationsmittel in α-Naphthochinon verwandelt.

Verbindung $C_9H_4O_5N_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C<{N-O \atop N-O}>O$ oder $C_6H_4<{CO \atop CO}>C<{NO \atop NO}>O$. *B.* Durch Übergießen von 5 g fein gepulvertem α-Naphthochinon mit 25 ccm flüssiger, nicht getrockneter salpetriger Säure (aus $As_2O_3 + HNO_3$) (J. SCHMIDT, *B.* 33, 545). — Dunkelrote Krystalle. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 160° unter Gasentwicklung und Bildung eines Sublimats von Phthalsäureanhydrid. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. In Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser „Anhydrobisdiketohydrinden" $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:C<{C_6H_4 \atop CH_2}>CO$ (Syst. No. 704); bei der Einw. kalten Wassers entsteht dagegen 1.3-Dioxo-hydrinden. — Gibt beim Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure einen grünblauen, in Alkali mit gleicher Farbe löslichen Farbstoff.

Cyclopentadien-α-naphthochinon $C_{15}H_{12}O_2$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol (ALBRECHT, *A.* 348, 46). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Ist der entsprechenden Benzochinonverbindung sehr ähnlich. — Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung.

Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid $C_{10}H_6ONCl = O:C_{10}H_6:NCl$. *B.* Man versetzt eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 1 Tl. (reinem) salzsaurem 1-Oxy-4-amino-naphthalin in 50 Tln. Wasser, die man durch zugegebenes Eis auf 0° abgekühlt hat, rasch mit Chlorkalklösung, bis der entstandene Niederschlag eine rein eigelbe Farbe annimmt (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 239). — Eigelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 109,5°. Zersetzt sich bei 130—133°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in Äther, Ligroin und Benzol. — Gibt mit Zinnchlorür 1-Oxy-4-amino-naphthalin. Liefert mit $NaHSO_3$ (und Eisessig) 1-Oxy-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)(?). Mit Eisessig + HCl entsteht bei 25—30° 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4). Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung entsteht Naphthochinon-(1.4)-monoxim. Anilin erzeugt 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874). Färbt die Haut braun.

Naphthochinon-(1.4)-bis-chlorimid $C_{10}H_6N_2Cl_2$ = ClN:$C_{10}H_6$:NCl. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 1.4-Diamino-naphthalin in überschüssiger Salzsäure mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 591). Wärmetönung bei der Bildung aus salzsaurem 1.4-Diamino-naphthalin und Chlorkalk: SWIETOSŁAWSKI, Ж. **41**, 839; *C.* **1909 II**, 2143. — *Darst.* Man trägt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 230 Tln. salzsaurem 1.4-Diamino-naphthalin in ca. 6000 Tln. Wasser in eine gleichfalls kalt gehaltene Lösung von Chlorkalk, enthaltend ca. 220 Tle. wirksames Chlor, ein (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 74391; *Frdl.* **3**, 382). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Riecht intensiv nach Chinon (F.). F: 142—143° (B. A. S. F.), 136—137° (F.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B. A. S. F.). — Wird von Zinnchlorür in 1.4-Diamino-naphthalin zurückverwandelt (F.). Gibt in Eisessig mit konz. Salzsäure 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (F.).

Naphthochinon-(1.4)-monoxim bezw. **4-Nitroso-naphthol-(1)**, **α-Nitroso-α-naphthol** $C_{10}H_7O_2N$ = O:$C_{10}H_6$:N·OH bezw. HO·$C_{10}H_6$·NO. *B.* Entsteht neben einer viel größeren Menge von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der alkal. Lösung von α-Naphthol und KNO_2 (FUCHS, *B.* **8**, 626), oder durch Zusatz der Lösung von α-Naphthol in Alkali zu einer Lösung von Nitrosylsulfat (ILJINSKI, *B.* **17**, 2589), oder durch Kochen einer Lösung von α-Naphthol in Alkohol mit $ZnCl_2$ und wäßr. Natriumnitritlösung (HENRIQUES, ILJINSKI, *B.* **18**, 706). Aus 4-Nitroso-1-methoxy-naphthalin durch Verseifung mit Mineralsäuren (MEISENHEIMER, *A.* **355**, 304). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von α-Naphthochinon mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **17**, 2064). Beim Erwärmen von Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 240). Aus Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim (S. 728) beim Kochen mit Natronlauge, neben Äthylamin (KOCK, *A.* **243**, 312). Aus 1-Nitro-naphthalin beim Schütteln mit höchst konz. methylalkoholischem Kali neben 4-Nitroso-1-methoxy-naphthalin (M.). — *Darst.* aus α-Naphthol s. bei Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (S. 715). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 190°, ohne vorher zu schmelzen (G., SCH.); F: 193—194° (FR., R.). Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig (IL.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform und CS_2, wenig in heißem Benzol (FU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1166,4 Cal., bei konstantem Druck 1166,5 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 516; *A. ch.* [7] **21**, 539). Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 727. Löst sich leicht in Sodalösung und wird aus ihr durch CO_2 völlig ausgefällt (IL.). Die Salze sind wenig beständig und verlieren schon beim Schütteln mit Äther Naphthochinon-(1.4)-monoxim (IL.). Naphthochinon-(1.4)-monoxim färbt nicht auf Metallbeizen (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3147). — Eine alkal. Lösung von rotem Blutlaugensalz wirkt nur sehr langsam ein und erzeugt 4-Nitro-1-oxy-naphthalin (FU.). Naphthochinon-(1.4)-monoxim wird von konz. Salpetersäure in 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin übergeführt (FU.). Wird von Phenylhydrazin + Benzol zu 1-Oxy-4-amino-naphthalin reduziert (PLANCHER, *G.* **25 II**, 393). Brom, in Eisessig gelöst, erzeugt 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-oxim bezw. 2.3-Dibrom-4-nitroso-1-oxy-naphthalin (BRÖMME, *B.* **21**, 391). Beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig entsteht 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) (Syst. No. 1874) (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Liefert mit Phenylcarbamidsäurehydrazid oder Hippursäurehydrazid die entsprechenden Naphthochinon-oxim-hydrazone (BORSCHE, KÜHL, *A.* **343**, 179). — $KC_{10}H_6O_2N$. Gelbbraune Krystalle (M., *A.* **355**, 305).

Naphthochinon-(1.4)-monoximmethyläther $C_{11}H_9O_2N$ = O:$C_{10}H_6$:N·O·CH_3. *B.* Aus α-Naphthochinon und salzsaurem O-Methyl-hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 2227). Aus dem Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.4)-monoxims mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung in der Kälte (MEISENHEIMER, *A.* **355**, 305). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther, aus Methylalkohol und aus Gasolin). F: 85° (G., SCH.), 80—82° (M.). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser (M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G., SCH.).

Dieselbe (?) Verbindung entsteht aus dem Silbersalz des Naphthochinon-(1.4)-monoxims mit Methyljodid (ILJINSKI, *B.* **17**, 2591; GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* **18**, 2226). — Krystalle (aus Petroläther). F: 98—100° (I.; G., SCH.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (I.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (I.).

Naphthochinon-(1.4)-methylimid-oxim bezw. **4-Nitroso-1-methylamino-naphthalin** $C_{11}H_{10}ON_2$ = CH_3·N:$C_{10}H_6$:N·OH bezw. CH_3·NH·$C_{10}H_6$·NO. *B.* Man versetzt eine verdünnte schwefelsaure Lösung von 1-Methylamino-naphthalin mit Natriumnitrit, schüttelt das Nitrosamin sofort mit Äther aus und behandelt es in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure. Man löst das gefällte salzsaure Salz des Naphthochinon-(1.4)-methylimid-oxims

in verd. Natronlauge und fällt durch CO_2 (O. FISCHER, APITSCH, *A.* **286**, 160). — Goldkäferfarbige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 157° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder Kochen mit Natronlauge in Methylamin und Naphthochinon-(1.4)-monoxim gespalten. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Alkohol und 1.3-Dianilinobenzol entsteht 9-Methylamino-2-anilino-ang.-naphthophenazin-11-chlorphenylat, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3754). — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl$. Hellgrüne Nadeln. Reizt heftig zum Niesen. — Pikrat. Grünlichgelbe Nadeln.

$CH_3 \cdot NH \cdot$ … $\cdot NH \cdot C_6H_5$ (N, N; Cl C_6H_5)

Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxim bezw. **4-Nitroso-1-äthylamino-naphthalin** $C_{12}H_{12}ON_2 = C_2H_5 \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$. *B.* Man versetzt die schwefelsaure Lösung des 1-Äthylamino-naphthalins mit $NaNO_2$ und behandelt das erhaltene Nitrosamin in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure. Man löst das gefällte salzsaure Salz des Naphthochinon-(1.4)-äthylimid-oxims in verd. Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2 (KOCK, *A.* **243**, 310). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 133° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (K.). — Zerfällt mit verd. Natronlauge leicht in Äthylamin und Naphthochinon-(1.4)-monoxim (K.). Beim Erhitzen von 1 Tl. des salzsauren Salzes mit 1 Tl. Anilin und 4 Tln. Essigsäure entsteht 9-Anilino-ang.-naphthophenazin-11-chlorphenylat, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3722) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 2621) neben 1.2.4-Trianilino-naphthalin und 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (O. F., H., *A.* **256**, 249). — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl$. Olivengrüne Nadeln. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (K.). Reizt heftig zum Niesen (K.). — Pikrat $C_{12}H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Lauchgrüne, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (K.). — $NaC_{12}H_{11}ON_2$. Glänzende Schuppen. Löst sich mit orangegelber Farbe leicht in Wasser und Alkohol; unlöslich in stark überschüssiger Natronlauge (K.).

$C_6H_5 \cdot NH \cdot$ … (N, N; Cl C_6H_5)

4-Nitroso-1-diäthylamino-naphthalin $C_{14}H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NO$ s. Syst. No. 1722.

Naphthochinon-(1.4)-dioxim, α-Naphthochinon-dioxim $C_{10}H_8O_2N_2 = HO \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot OH$. *B.* Man verteilt 1 Tl. Naphthochinon-(1.4)-monoxim in 500 Tln. Wasser, fügt die nötige Menge salzsauren Hydroxylamins und so viel Alkohol hinzu, daß sich beim Erwärmen alles löst, und kocht 2 Tage lang (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 433). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Zersetzung (N., G.). — Wird von Kaliumferricyanid in warmer Sodalösung zu „1.4-Dinitroso-naphthalin" (s. u.) oxydiert. Einw. von N_2O_4: OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 537.

„1.4-Dinitroso-naphthalin" $C_{10}H_6O_2N_2 = O \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot O$ (?). *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-dioxim durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in warmer Sodalösung (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 434). — Hellgelbes Pulver. In allen indifferenten Solvenzien unlöslich. Verpufft im Capillarrohre bei 120°.

Naphthochinon-(1.4)-bis-oximacetat $C_{14}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_6:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-dioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **21**, 433). — Verfilzte Nadeln. F: 160°.

Naphthochinon-(1.4)-monoformylhydrazon bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformaldehyd-(4)** $C_{11}H_8O_2N_2 = O:C_{10}H_6:N \cdot NH \cdot CHO$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot CHO$. *B.* Aus α-Naphthochinon und salzsaurem Formylhydrazin in wäßr. Lösung (BORSCHE, OCKINGA, *A.* **340**, 94). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225°.

Naphthochinon-(1.4)-monosemicarbazon bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformamid-(4)** $C_{11}H_9O_2N_3 = O:C_{10}H_6:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Naphthochinon und salzsaurem Semicarbazid (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 330). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei ca. 247° (vorher Zers.). Unlöslich in Alkohol und Wasser. — Gibt beim Spalten mit Alkalien glatt α-Naphthol.

Naphthochinon-(1.4)-monoguanylhydrazon bezw. **1-Oxy-naphthalin-azoformamidin-(4)** $C_{11}H_{10}ON_4 = O:C_{10}H_6:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Kochen einer alkoh. Lösung von α-Naphthochinon mit 1 Mol.-Gew. Aminoguanidinnitrat, gelöst unter Zusatz von etwas Salpetersäure in heißem Wasser; man macht die Base aus dem Nitrat mit Ammoniak frei (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 320). —

Schmilzt gegen 233°; Zersetzung schon bei 222°. Äußerst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Methylalkohol. — Beim Kochen mit Kalilauge wird α-Naphthol abgespalten. — $C_{11}H_{10}ON_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 235°. — $C_{11}H_{10}ON_4 + HNO_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt gegen 253°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Sulfat. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 260°, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei ca. 272°.

Naphthochinon-(1.4)-bis-guanylhydrazon $C_{12}H_{14}N_8 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat entsteht aus α-Naphthochinon und 2 Mol.-Gew. Aminoguanidindinnitrat. Man löst den erhaltenen Niederschlag in Wasser, fällt durch NH_3 beigemengtes Naphthochinon-(1.4)-monoguanylhydrazon und im Filtrate davon durch HNO_3 das Nitrat oder nach starkem Verdünnen mit Wasser durch H_2SO_4 das Sulfat des Naphthochinon-(1.4)-bis-guanylhydrazons; man zerlegt das Sulfat durch NH_3 (THIELE, BARLOW, *A.* **302**, 321). — Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge reichlich Naphthalin. — $C_{12}H_{14}N_8 + 2HNO_3$. Gelbgrüne Nadeln. Schmilzt nicht bei 277°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{14}N_8 + H_2SO_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt gegen 260° unter vorhergehender Zersetzung. 1 Liter Wasser löst ca. 0,2 g.

2-Chlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_5O_2Cl = O:C_{10}H_5Cl:O$. *B.* Bei der Oxydation von 1.3-Dichlor-naphthalin mit CrO_3 und Eisessig, neben Phthalsäure (CLEVE, *B.* **23**, 955). Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-1-oxy-naphthalin mit CrO_3 in Eisessig (C., *B.* **21**, 892) oder mit HNO_3 in Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1036). Als Nebenprodukt der Darstellung von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Salzsäure und $KClO_3$ (PLAGEMANN, *B.* **15**, 485 Anm. 1). Beim Kochen des Trichlor-1-oxo-naphthalindihydrids (S. 387) mit wasserhaltigem Alkohol oder Eisessig (Z., K.). Beim Kochen von 2.3-Dichlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 702) mit Natriumacetat und Eisessig (Z., M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2757). Aus 1.4-Dioxynaphthalin-carbonsäure-(2) durch $SnCl_4$ (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 41). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder verd. Eisessig). Hat stechenden Chinongeruch (R.). F: 112° (R.), 116—117° (Z., K.), 117° (Z., M. SCH.). Mit Wasserdampf flüchtig (R.). Leicht löslich in Alkohol (C., *B.* **21**, 893) und Benzol, schwer in Äther (Z., K.). — Gibt mit Chlor in Eisessig 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Z., K.; Z., M. SCH.). Gibt mit Anilin 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (C., *B.* **21**, 893; Z., K.).

2-Chlor-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **2-Chlor-4-nitroso-naphthol-(1)** $C_{10}H_6O_2NCl = O:C_{10}H_5Cl:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot NO$. *B.* Aus 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) bei mehrstündigem Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (CLEVE, *B.* **23**, 955). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $NaC_{10}H_5O_2NCl + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. In heißem Wasser leicht löslich.

2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Beim Erwärmen von 100 g Naphthalin-tetrachlorid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 492—493) mit 600 ccm Salpetersäure (D: 1,45) (HELBIG, *B.* **28**, 505). Beim Behandeln von Naphthalin in Eisessig mit CrO_2Cl_2 (CARSTANJEN, *B.* **2**, 633). Aus α-Naphthol mit Salzsäure und $KClO_3$ (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* **152**, 301). Aus α-Naphthol durch Sulfurieren mit roher Schwefelsäure, Verdünnen mit dem gleichen Vol. Wasser, Zusatz des gleichen Vol. Salzsäure und Eintragen von $KClO_3$ (WEICHARDT, vgl. ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 372; KEHRMANN, *B.* **21**, 1780). Beim Behandeln von 2.3-Dichlor-1-oxy-naphthalin mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, KNYRIM, *B.* **18**, 2928). Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Salzsäure und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* **149**, 3). Beim Erhitzen von 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid (S. 370) mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure auf 120—130° im Druckrohr (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1045). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) in Eisessig (ZI., KEG., *B.* **21**, 1039; ZINCKE, M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2757). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid mit der 8—10-fachen Menge konz. Salzsäure bei 25—30° (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 240). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. salzsaures 1-Oxy-4-amino-naphthalin mit 5 Tln. Eisessig und leitet unter Kühlung Chlor ein, bis die Lösung stark nach Chlor riecht. Das abgeschiedene 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) krystallisiert man aus heißem Eisessig um (ZINCKE, COOKSEY). Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 1 Tl. α-Naphthochinon im zehnfachen Gewicht Eisessig unter Zusatz von $^1/_2$ Tl. Jod; bei der Verwendung von 50%igem, naphthalinhaltigem Rohchinon sind nur 6 Gewichtsteile Eisessig zur Lösung erforderlich (BERTHEIM, *B.* **34**, 1554). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (GRAEBE; FRIE., REI.), 190° (korr.) (DA., WI.), 192° (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264), 196° (HELBIG). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem

Alkohol und Äther, ziemlich reichlich in heißem Alkohol (GRAEBE). — Wird beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,35) langsam in Phthalsäure verwandelt (GRAEBE). Liefert beim Erhitzen mit Königswasser im Druckrohr Phthalsäure (resp. Nitrophthalsäure) neben etwas Trichlor-naphthochinon (s. u.) (CLAUS, V. D. LIPPE, *B.* **16**, 1017). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und etwas weißem Phosphor zu 2.3-Dichlor-1.4-dioxy-naphthalin reduziert (GRAEBE). Ebendieses entsteht auch beim Schütteln der äther. Lösung mit wäßr. Zinnchlorürlösung (CLAUS, *B.* **19**, 1144). Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Zinn und Salzsäure; dabei wird aber auch zugleich ein Teil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht (GRAEBE). SO_2 wirkt erst bei 130—140° im Druckrohr ein (GRAEBE). Kaliumsulfit- oder -disulfitlösung bewirkt aber sehr leicht die Bildung des Kaliumsalzes der Säure von nebenstehender Formel (Syst. No. 1567) (GRAEBE). Erwärmt man 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitrit und der hinreichenden Menge Wasser unter zeitweiligem Zusatz von etwas Alkohol, so erhält man das Natriumsalz des 3-Nitro-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (KEH., *B.* **21**, 1780; KEH., WEICHARDT, *J. pr.* [2] **40**, 180). Beim Erhitzen von 5 g 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 5 g Braunstein und 25 g rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150—160° erhält man 2.2.3.3-Tetrachlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (CLAUS, *B.* **19**, 1142; ZINCKE, COOKSEY). Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit PCl_5 entsteht 1.2.3.4.5-Pentachlor-naphthalin (Bd. V, S. 546) (GRAEBE; CLAUS, V. D. LIPPE, *B.* **16**, 1016). Kalte Natronlauge wirkt langsam auf 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) ein; kochende Natronlauge liefert 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (GRAEBE). 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) reagiert mit Natriummalonester unter Bildung von 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). Analoge Verbindungen erhält man mit Natriumbenzylcyanid, Natriumacetessigester usw. (MICHEL, *B.* **33**, 2403). Als Nebenprodukt gibt letzterer 3-Acetonyl-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-äthylester (MI., *B.* **33**, 2404). Natriumcyanessigester liefert 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-[cyan-essigsäure]-(2)-äthylester und Naphthochinon-(1.4)-bis-[cyanessigsäureäthylester]-(2.3) (LIE., *B.* **32**, 917). Bei der Kondensation von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 3-Oxy-thionaphthen entsteht ein Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 197037; *C.* **1908 I**, 1508). 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) liefert mit Anilin in heißer alkoh. Lösung 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (v. KNAPP, G. SCHULTZ, *A.* **210**, 189). Analog verläuft die Einw. von primären und sekundären Basen überhaupt; es gelingt nicht, das andere Chloratom durch einen Aminrest zu ersetzen (PLAGEMANN, *B.* **15**, 484).

$O\cdot SO_3H$ / $\cdot SO_3H$ / $\cdot SO_3H$ / OH (Formel)

2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-naphthalin mit CrO_3 und Essigsäure; man krystallisiert das Rohprodukt aus Benzol und Ligroin um, wobei man die ersten Krystallisationen, welche Dichlornaphthalin enthalten, entfernt. Den Rest an diesem Körper entfernt man durch fraktionierte Sublimation: das Dichlornaphthalin sublimiert bei ca. 115°, das 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) zwischen 125—130° (CLAUS, MÜLLER, *B.* **18**, 3073). — Intensiv gelbe Nadeln. F: 148—149°. — Liefert mit alkoh. Alkali 6-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Mit Anilin entsteht beim Kochen in alkoh. Lösung 6-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874).

5.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Bei der Oxydation einer eisessigsauren Lösung von 1.2-Dichlor-naphthalin mit CrO_3 in Eisessiglösung (HELLSTRÖM, *B.* **21**, 3269). — Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert in gelben Nadeln. F: 181°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit Anilin Dichlor-anilino-naphthochinon (Syst. No. 1874).

5.8-Dichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Entsteht neben Dichlorphthalid (Syst. No. 2463) beim Versetzen einer Lösung von 10 g 1.4-Dichlor-naphthalin in 150 ccm Eisessig mit einer Lösung von 30—35 g CrO_3 in 300—400 ccm Eisessig (GUARESCHI, *B.* **19**, 1155). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°. Sublimiert in Nadeln. Löslich in Äther.

2.3.x-Trichlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_3O_2Cl_3 = O:C_{10}H_3Cl_3:O$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit rauchender Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Königswasser im Druckrohr in geringer Menge (CLAUS, SPRUCK, *B.* **15**, 1403; C., V. D. LIPPE, *B.* **16**, 1017). — Gelbe Nadeln. F: 250°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fallen farblose Blättchen eines Hydrates aus, die bei 95° schmelzen. Löst sich in wäßr.-alkoh. Natronlösung mit intensiv roter Farbe; aus der wäßr. Lösung der roten Verbindung fällt Salzsäure farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 250° aus.

5.6.7.8-Tetrachlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_2O_2Cl_4 = O:C_{10}H_2Cl_4:O$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 1.2.3.4.5-Pentachlor-naphthalin mit 8 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,5) im Druckrohr auf 110—120° (CLAUS, V. D. LIPPE, *B.* **16**, 1018). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (C., V. D. L.). Sublimiert unzersetzt (C., V. D. L.). — Wird von Salpeter-

säure bei höherer Temperatur zu Tetrachlorphthalsäure oxydiert (C., v. d. L.). Gibt mit alkoh. Alkalilauge dunkelrote Salze eines Trichloroxynaphthochinons (C., v. d. L.; C., *B.* **19**, 1141). Liefert bei 6—8-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. PCl_5 auf 250° im Druckrohr 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-naphthalin (C., v. d. L.; C., WENZLIK, *B.* **19**, 1165).

2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) $C_{10}HO_2Cl_5 = O:C_{10}HCl_5:O$. *B.* Entsteht neben Tetrachlorphthalsäure bei 5—6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 1.2.3.4.5.6.8-Heptachlor-naphthalin mit 12 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) im Druckrohr auf 100° (CLAUS, WENZLIK, *B.* **19**, 1166). — Goldgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 217°. Sublimiert in Nadeln. — Wird von CrO_3 zu Tetrachlorphthalsäure oxydiert. Mit alkoh. Kali entsteht 5.6.7.8-Tetrachlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° wird Perchlornaphthalin gebildet. Anilin erzeugt 5.6.7.8-Tetrachlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874).

2-Brom-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_5O_2Br = O:C_{10}H_5Br:O$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dibrom-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Eisessig und Natriumacetat (ZINCKE, M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2758). Durch Oxydation von 2.4-Dibrom-1-oxy-naphthalin mit konz. Salpetersäure (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 548, 2097). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (Z., M. SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzin und Äther (Z., M. SCH.). — Kalilauge erzeugt langsam, bei Gegenwart von Alkohol rascher, 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Z., M. SCH.). Brom gibt in Eisessiglösung 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Z., M. SCH.). Anilin liefert in essigsaurer oder alkoh. Lösung 3-Brom-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (Z., M. SCH.).

2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Br_2 = O:C_{10}H_4Br_2:O$. *B.* Aus α-Naphthol bei mehrstündigem Erhitzen mit der doppelten Menge Jod und der 7-fachen Menge Brom in Gegenwart von Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1065). Aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Brom unter Zusatz von Jod in Gegenwart von Wasser (D., MERZ). Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) mit Brom in Eisessiglösung (ZINCKE, M. SCHMIDT, *B.* **27**, 2758) unter Jodzusatz (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 549, 2097). Beim Stehen einer essigsauren Lösung von 4-Brom-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C(N_2)\\CBr=CH\end{matrix}$ (Syst. No. 2199) mit Brom (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 909). — *Darst.* Man löst 1 Tl. α-Naphthochinon in 16 Tln. 99%iger Essigsäure, gibt $^1/_3$ Tl. Jod und $2^1/_2$ Tle. Brom hinzu und erhitzt am Rückflußkühler. Ist die Reaktion beendet, so verjagt man durch Kochen das freie Brom und den Bromwasserstoff und wäscht das beim Erkalten auskrystallisierte Produkt mit Alkohol (O. MILLER, Ж. **16**, 419; *B.* **17** Ref., 356). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (O. MI.). Löst sich bei 14° in mehr als 1000 Tln. 98%igem Alkohol (O. MI., Ж. **16**, 425). Wenig löslich in Äther, Petroläther und Essigsäure (O. MI., Ж. **16**, 419). Krystallisiert unverändert aus warmer rauchender Salpetersäure (O. MI., Ж. **16**, 419). — Wird von warmer Natronlauge oder siedender Sodalösung in 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) übergeführt (D., MERZ). Bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumäthylat in konz. Lösung auf die Benzollösung des 2.3-Dibrom-naphthochinons-(1.4) entsteht 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) und dessen Äthyläther (LIEBERMANN, *B.* **32**, 263). Mischt man 2 g 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4), in 25 ccm Alkohol möglichst gelöst, mit einer Lösung von 2,8 g Natriummalonester in 10 ccm Alkohol und fällt nach Zusatz von Wasser die blaue Lösung mit Essigsäure, so erhält man 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (LI., *B.* **31**, 2905; **32**, 262). Durch längere Einw. von Natriummalonsäureester auf 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) entsteht Naphthochinon-(1.4)-bis-[malonsäurediäthylester]-(2.3) (Syst. No. 1392) (LI., *B.* **33**, 576). Mit Natriumacetessigester reagiert 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) zunächst unter Bildung von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-acetessigsäure-(2)-äthylester (LI., *B.* **32**, 263). Bei längerer Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumacetessigester erhält man 3-Acetonyl-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-äthylester (LI., *B.* **33**, 576). 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (2 Mol.-Gew.) reagiert in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (3 Mol.-Gew.) mit (3 Mol.-Gew.) Acetondicarbonsäureester unter Bildung des Diäthylesters der 9-Brom-2.8-dioxo-pentanthren-dihydrid-dicarbonsäure-(1.3), s. nebenstehende Formel (Syst. No. 1360) (LI., LANSER, *B.* **34**, 1550). Liefert beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung 3-Brom-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (O. MI., Ж. **16**, 420). Über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Bromatome im 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) vgl. LI., SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2098.

CO — CBr
C — C — $CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot C$ ——— CO

2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4)-monoxim bezw. **2.3-Dibrom-4-nitroso-naphthol-(1)** $C_{10}H_5O_2NBr_2 = O:C_{10}H_4Br_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphthochinon-(1.4)-monoxim mit Brom (BRÖMME, *B.* **21**, 391).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Ligroin. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4).

5.8-Dibrom-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_4O_2Br_2 = O:C_{10}H_4Br_2:O$. *B.* Entsteht neben Dibromphthalid (Syst. No. 2463) beim Vermischen der Lösung von 30 g 1.4-Dibrom-naphthalin in 800 g Eisessig mit der Lösung von 60 g CrO_3 in 400 g Eisessig. Nach beendeter Reaktion erhitzt man 1 Stde. lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit dem 4—5-fachen Vol. Wasser (GUARESCHI, *A.* **222**, 280). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—173°. Sublimiert nicht unzersetzt, verflüchtigt sich aber mit Wasserdämpfen. 1 Tl. löst sich bei 16° in 200 Tln. 95 %igem Alkohol.

2.3.5.8-Tetrabrom-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_2O_2Br_4 = O:C_{10}H_2Br_4:O$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erwärmen der Lösungen von 1 g 1.4.6.7-Tetrabrom-naphthalin in 120 g Eisessig und von 5 g CrO_3 in 90 g Eisessig auf dem Wasserbade (GUARESCHI, *G.* **16**, 150). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221—225°. Sublimiert in gelben Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2.3.6.7-Tetrabrom-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_2O_2Br_4 = O:C_{10}H_2Br_4:O$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6.7-Pentabrom-1-oxy-naphthalin (Bd. VI, S. 614) mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,15) (BLÜMLEIN, *B.* **17**, 2489). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Sintert von 255° ab, schmilzt bei 265°. Wenig löslich in Alkohol und Äther, reichlich in Benzol und Eisessig. Sublimiert in goldgelben Blättchen.

„2.3-Dinitroso-naphthochinon-(1.4)" $C_{10}H_4O_4N_2 = O:C_{10}H_4(N_2O_2):O$ s. bei 1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Syst. No. 719.

5-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-5-nitro-naphthol-(1)** $C_{10}H_6O_4N_2 = O:C_{10}H_5(NO_2):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NO$. *B.* Durch Erwärmen von 1.8-Dinitro-naphthalin mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure von 13—23 % SO_3 auf eine 40—50° nicht übersteigende Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 90414; *Frdl.* **4**, 342; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3528; F., v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 409; GRAEBE, OSER, *A.* **335**, 145). Durch mehrwöchiges Stehen der beim Diazotieren von 5-Nitro-1-amino-naphthalin in verd. Schwefelsäure erhaltenen Lösung (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3271). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol); gelbe Krystalle (aus Pyridin). Bräunt sich bald über 200° und zersetzt sich unter Verkohlung (B. A. S. F.). Beginnt bei 250—260°, sich unter Braunfärbung zu zersetzen (G., O.). Zersetzt sich lebhaft bei 195—200° (K., B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Pyridin (B. A. S. F.; F., v. SCH.; G., O.). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (F., v. SCH.). Scheidet sich aus der warmen Lösung in kohlensauren Alkalien beim Erkalten unverändert aus (G., O.). — Alkal. Kaliumferricyanidlösung liefert 4.5-Dinitro-1-oxy-naphthalin (F.; F., v. SCH.). Die Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung ergibt 3-Nitro-phthalsäure (G., *B.* **32**, 2877; G., O.). Salpetersäure führt in 2.4.5-Trinitro-1-oxy-naphthalin über (G.; G., O.). Die alkal. Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Zinkstaub rot (F., v. SCH.). Die Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in der Kälte ergibt 4.5-Diamino-1-oxy-naphthalin (G.; G., O.). Gibt beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-1.4-dioxy-naphthalin (G.; G., O.). Wird durch Einw. von Natriumpolysulfid und Chlorzink in einen Schwefelfarbstoff übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 128118; *C.* **1902** I, 447). — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat $C_{12}H_8O_5N_2$ [Krystalle (aus Eisessig); F: 136°] (K., B.). Beim Schütteln der alkal. Lösung mit Benzoylchlorid entsteht ein Benzoylderivat (gelbe Nadeln; F: 210°) (F.; F., v. SCH.).

7-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-7-nitro-naphthol-(1)** $C_{10}H_6O_4N_2 = O:C_{10}H_5(NO_2):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NO$. *B.* Aus 1.6-Dinitro-naphthalin und rauchender Schwefelsäure (15—17 % SO_3) bei 40—50° (GRAEBE, *A.* **335**, 144). — Hellbräunlichgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol + wenig heißem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit rötlichbrauner Farbe. — Wird durch $KMnO_4$ zu 4-Nitro-phthalsäure oxydiert.

8-Nitro-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-8-nitro-naphthol-(1)** $C_{10}H_6O_4N_2 = O:C_{10}H_5(NO_2):N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot NO$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-naphthalin durch Behandlung mit der 5—10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (12—23 % SO_3) bei 40—50° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91391; *Frdl.* **4**, 343; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3528; F., v. SCH., *C.* **1900** I, 411). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Beginnt bei 235—240°, sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig; löslich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (GRAEBE, OSER, *A.* **335**, 153). — Wird von alkal. Kaliumferricyanidlösung zu 4.8-Dinitro-1-oxy-naphthalin oxydiert (F.; F., v. SCH.; G., O.). Gibt

mit verd. Salpetersäure 2.4.8-Trinitro-1-oxy-naphthalin (G., *B.* **32**, 2879; G., O.). Die alkal. Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Zinkstaub grün (B. A. S. F.). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure (G.) oder mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (G.; G., O.) liefert 4.8-Diamino-1-oxy-naphthalin. Gibt ein Benzoylderivat [Nadeln (aus Xylol) vom Schmelzpunkt 194° (F.), 193° (F., v. SCH.)]. — Kaliumsalz. In starker Kalilauge schwer löslich (F.). — $Ba(C_{10}H_5O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Krystalle (aus heißem Wasser) (G., O.).

3. ***Naphthochinon-Derivat, von dem es ungewiß ist, ob es sich vom α- oder β-Naphthochinon ableitet.***

4.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2) oder **2.x-Dichlor-naphthochinon-(1.4)** $C_{10}H_4O_2Cl_2$ $= O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Entsteht bei der Darstellung des 2.3-Dichlor-naphthochinons-(1.4) (GRAEBE, *A.* **149**, 3) aus 2.4-Dinitro-1-oxy-naphthalin mit Salzsäure und $KClO_3$ als Nebenprodukt (PLAGEMANN, *B.* **15**, 485 Anm. 1). — Rote Nadeln. F: 152—153°. — Gibt mit Natriummalonester in Alkohol einen bei 86° schmelzenden Chlornaphthochinonmalonsäurediäthylester (Syst. No. 1358) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264; MICHEL, *B.* **33**, 2403).

4. ***Bicyclo-[0.4.4]-decatetren-(1(2).4.6(7).9)-dion-(3.8), 2.6-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(2.6), β¹.β³-Diketo-dihydronaphthalin, Naphthochinon-(2.6), amphi-Naphthochinon*** $C_{10}H_6O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 3 g reinem 2.6-Dioxy-naphthalin in 250 ccm zum Sieden erhitztes Benzol, das 200 g scharf getrocknetes, feinpulveriges PbO_2 enthält (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1406). — Gelbrote bis ziegelrote Prismen. Geruchlos. Nicht flüchtig. Bei 130—135° schlägt die Farbe in Grau um; danach ist das Produkt mit grüner Farbe in Alkali löslich. Unlöslich in Gasolin, sehr wenig löslich in Äther, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform; die Lösung in Chloroform zersetzt sich in einigen Stunden, die Lösung in Benzol ist tagelang unverändert haltbar; leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin unter sofortiger Zersetzung. Im Exsiccator tagelang haltbar. Löslich in starker Salpetersäure mit tief orangegelber Farbe. Konz. Schwefelsäure färbt amphi-Naphthochinon dunkelblau, ohne zu lösen. — Wird von Wasser und verd. Säuren schnell zersetzt unter Bildung eines weißen amorphen Körpers. Alkalien verwandeln amphi-Naphthochinon in ein grünes, unlösliches Produkt. Wirkt kräftig oxydierend, ähnlich dem Benzochinon-(1.4), auf Guajac-Harz, Hämatoxylin usw.; bläut Guajac-Harztinktur; oxydiert 1.4-Dioxy-naphthalin zum α-Naphthochinon. Gibt mit sehr verd. Jodwasserstoffsäure in der Kälte 2.6-Dioxy-naphthalin; andere Reduktionsmittel verwandeln in zwei höhermolekulare Substanzen. Mit schwefliger Säure entsteht eine in Äther unlösliche, an der Luft leicht oxydierbare Verbindung, die in Alkalien smaragdgrün löslich ist. Phenylhydrazin liefert neben einer in Äther löslichen farblosen Verbindung ein tiefrotes Kondensationsprodukt. Gibt mit 2.6-Dioxy-naphthalin ein Additionsprodukt.

```
HC=CH-C=CH-CO
|     |     |
OC-CH=C-CH=CH
```

Verbindung mit 2.6-Dioxy-naphthalin, amphi-Naphthochinhydron $C_{10}H_6O_2 + C_{10}H_8O_2$. *B.* Aus amphi-Naphthochinon in benzolischer Lösung und überschüssiger äther. 2.6-Dioxy-naphthalin-Lösung (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 1413). Bei unvollständiger Oxydation des 2.6-Dioxy-naphthalins mit PbO_2 oder Ag_2O (W., P.). — Dunkelblaugrüne Nädelchen. Entfärbt sich bei 124—125°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, löslich in verd. Natronlauge mit grüner Farbe. Bläut Guajac-Harzlösung. — Wird durch Alkohol, Wasser, Sodalösung und Säuren oder beim Stehen der benzolisch-äther. Lösung in ungefärbte, hochmolekulare Produkte verwandelt.

1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6) $C_{10}H_4O_2Cl_2 = O:C_{10}H_4Cl_2:O$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin in trockner benzolischer Lösung mit trocknem PbO_2 (WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 3975). — Dreiseitige rotgelbe Prismen (aus Chloroform); goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); braungelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 206,5° (korr.) unter Aufblähen und Schwärzung. In Luftbeständigkeit, Geruch usw. analog dem Naphthochinon-(2.6). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Wird von starken Alkalien mit brauner Farbe gelöst; löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Wirkt oxydierend, wie Benzochinon-(1.4). Bläut Guajac-Harztinktur, verwandelt Hydrocörulignon in Cörulignon, oxydiert Leukomalachitgrün in kalter alkoh. Lösung. Wird durch SO_2 oder verd. Jodwasserstoffsäure zu 1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin reduziert. Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure eine farblose Acetylverbindung. Liefert mit 2.6-Dioxy-naphthalin und mit 1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin additionelle Verbindungen (dunkelgrüne Nädelchen, löslich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe).

5. ***„γ-Naphthochinon“*** $C_{10}H_6O_2$.

Eine als **„Nitro-γ-naphthochinon“** aufgefaßte Verbindung $C_{10}H_5O_4N$ s. bei Acenaphthen, Bd. V, S. 587.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. ***2-Methyl-bicyclo-[0.4.4]-decatetren-(1(2).5.7.9)-dion-(3.4), 2.3-Dioxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(2.3), 1-Methyl-naphthochinon-(2.3)*** $C_{11}H_8O_2$ = HC=CH·C=C(CH₃)·CO / HC=CH·C=CH·CO

4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthochinon-(2.3) $C_{11}H_6O_2ClBr = O:C_{10}H_3ClBr(CH_3):O$. *B.* Aus der Verbindung $C_{33}H_{18}O_6Cl_3Br_3$ (Bd. VI, S. 988), welche beim Schütteln des Bleisalzes des 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalins mit Jod und Chloroform erhalten wird, mit siedendem Eisessig, neben einem grauen amorphen Produkt (FRIES, EMPSON, *B.* **42**, 3379). — Gelbe Prismen oder flache Nadeln (aus Eisessig), welche Eisessig enthalten, der bei 130° im Vakuum über Kali abgegeben wird. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; gegen 220° tritt Dunkelfärbung ein, bei steigender Temperatur langsam Verkohlung. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol, löslich in Eisessig, Äther, schwer löslich in Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, wird darin bald violett. — Macht aus KI Jod frei. Liefert beim Eintragen von Zinkstaub in die Eisessiglösung unter Erwärmen in geringer Menge 4-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-1-methyl-naphthalin. Gibt mit o-Phenylendiamin beim Kochen in Benzol oder Alkohol 10-Chlor-6-brom-9-methyl-lin.-naphthophenazin, s. nebenst. Formel (Syst. No. 3490).

[Formel: CH₃, N, N, Br, Cl]

2. ***3.4-Dioxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-Methyl-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***3-Oxy-4-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-methid-(4)*** $C_{11}H_8O_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CO\text{—}CO}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)\cdot CH}{CO\text{—}C\cdot OH}$.

4-Nitromethyl-naphthochinon-(1.2) bezw. **2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-nitromethid-(4)** $C_{11}H_7O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot NO_2):CH}{CO\text{—}CO}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot NO_2)\cdot CH}{CO\text{—}C\cdot OH}$ s. Syst. No. 751.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***1.1'-Dihydro-diphenochinon-(4.4')*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CH\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4')-dibromid-(1.1') (?) $C_{12}H_4O_2Br_6$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}>CBr\cdot CBr<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CBr}{CH:CBr}>CO$ (?). Zur Konstitution vgl. KASTLE, GILBERT, *Am.* **27**, 50. Zur Molekulargröße vgl. OLIVIER, *R.* **28**, 359. — *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom", S. 146) auf 130° (BENEDIKT, *A.* **199**, 134). Aus „Tribromphenolbrom" durch Einw. von Jod (K., LOEVENHART, *Am.* **27**, 36), von KI (K., L.), vom Silbersalz des 2.4.6-Tribrom-phenols (K., L.). Durch Einw. von benzolsulfinsaurem Natrium auf „Tribromphenolbrom" (K., SPEYER, *Am.* **27**, 41). — Weiße Flocken. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (B.). Unlöslich in Säuren und Alkalien (B.). — Gibt mit HNO_3 keine Pikrinsäure, sondern ein gelbrotes amorphes Nitroprodukt (B.).

2. ***1.4-Dioxo-2.6-dimethyl-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{10}O_2 = O:C_{10}H_4(CH_3)_2:O$. *B.* Durch Eintragen von 40 g $Na_2Cr_2O_7$ in eine 66° warme Lösung von 10 g 2.6-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1) in 100 g Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **32**, 2444). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 137° bis 138°. Mit Wasserdampf flüchtig unter Verbreitung eines chinonartigen Geruches. — Wird von $KMnO_4$ zu Trimellitsäure oxydiert.

3. ***Guajenchinon*** $C_{12}H_{10}O_2$ s. bei Guajen, Bd. V, S. 571.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***1⁵.1⁴'-Dioxo-1-[1⁴-ätho-hexadien-(1¹.1³)-yl]-benzol, β.δ-Dioxo-γ-cinnamyliden-pentan, ms-Cinnamyliden-acetylaceton, ms-Cinnamal-acetylaceton*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Acetylaceton bei Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1458; KNOEVENAGEL, HERZ, *B.* **37**, 4483). — Gelbe Platten (aus Alkohol und Äther). F: 103—104° (R.), 102,5° (K., H.). Kp_{760}: 304°

(geringe Zers.); Kp_{17}: 191° (K., H.). Sehr wenig löslich in Ligroin; ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol (K., H.). In konz. Schwefelsäure mit tief roter Farbe löslich. — Polymerisiert sich im Sonnenlicht zu einer Verbindung $C_{28}H_{28}O_4$ (s. u.) (R.). Reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Zimtaldehyd-phenylhydrazon (R.).

Verbindung $C_{28}H_{28}O_4$. *B.* Aus Cinnamyliden-acetylaceton durch Polymerisation unter der Einw. des Sonnenlichts (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1458). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißen organischen Lösungsmitteln.

2. ***1³.4³-Dioxo-1.4-dibutenyl-benzol, 1.4-Bis-[β-acetyl-vinyl]-benzol*** $C_{14}H_{14}O_2$ $= CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 1 Tl. Terephthalaldehyd in einer Mischung von 10 Tln. reinem Aceton und dem gleichen Volumen Wasser und fügt verdünnte Natronlauge bis zur deutlich alkal. Reaktion hinzu (W. LÖW, *A.* **231**, 379). — Nadeln (aus Aceton-Äther bei freiwilligem Verdunsten). F: 156°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und sehr leicht in Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

3. ***1-Styryl-cyclohexandion-(3.5), Styryl-dihydroresorcin, „Cinnamenyl-dihydroresorcin"*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Man kocht 1-Styryl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester 35 Stdn. mit Sodalösung (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 312) oder man läßt den genannten Ester 10—14 Tage mit wäßr.-alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur stehen, verdunstet den Alkohol, versetzt mit Wasser, übersättigt mit verd. Salzsäure und kocht ca. $^1/_4$ Stde. (V., GROEBEL, *A.* **345**, 209). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 186° unter Rotfärbung (V., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Chlorkalk in Sodalösung β-Styryl-glutarsäure (V., G.; V., *B.* **36**, 2339).

4. ***2.4-Dioxo-phenanthrenoktahydrid, 2.4-Diketo-oktahydrophenanthren*** $C_{14}H_{14}O_2$ s. Formel I. *B.* Durch Verseifung des rohen Diketo-oktahydrophenanthren-carbonsäureesters (Formel II), welcher durch Kondensation von Acetessigester und Δ^1-Dihydro-α-naphthoesäureester mittels alkoh. Natriumäthylats entsteht, mit alkoh. Kalilauge und

I. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2>CH-CH_2\\—HC<CO-CH_2\end{smallmatrix}>CO$. II. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2>CH-CH<CO_2\cdot C_2H_5\\HC<CO-CH_2\end{smallmatrix}>CO$

Erwärmen der erhaltenen Säure auf dem Wasserbade (RABE, *B.* **31**, 1900). — Sechsseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden (aus wenig Xylol). F: ca. 160° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Ligroin, löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Xylol. Verhält sich wie eine einbasische Säure; rötet Lackmus, löst sich in Sodalösung unter CO_2-Entwicklung. — Reduziert beim Kochen FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren. — $Ba(C_{14}H_{13}O_2)_2$. Krystallinische Masse.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-2-benzoyl-cyclohexanon-(6), 2-Benzoyl-p-menthen-(8(9))-on-(6), Benzoyldihydrocarvon*** $C_{17}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

a) ***Benzoyldihydrocarvon vom Schmelzpunkt 84—86°*** $C_{17}H_{20}O_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 117—118° aus [Phenylimino-benzyl]-dihydrocarvon $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH[C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ (Syst. No. 1604) und verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **91**, 702). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 84—86°.

b) ***Benzoyldihydrocarvon vom Schmelzpunkt 117—118°*** $C_{17}H_{20}O_2$. *B.* s. o. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 84—86° (C., L., *Soc.* **91**, 701). — Unregelmäßige Platten (aus Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: —50,7° (in absol. Alkohol; 0,2500 g in 25,1 ccm Lösung); bei Gegenwart von Natriumäthylat fällt der Wert auf —40,2°.

Dioxim $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_{17}H_{20}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus [Phenylimino-benzyl]-dihydrocarvon mit einer alkoh. Lösung von freiem Hydroxylamin (C., L., *Soc.* **91**, 698, 703). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—139°.

Semicarbazon $C_{18}H_{23}O_2N_3 = C_{17}H_{20}O:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyldihydrocarvon (F: 117—118°) und essigsaurem Semicarbazid beim Erwärmen in verd. Alkohol (C., L., *Soc.* **91**, 702). — Acetonhaltige Krystalle (aus Aceton). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Schmilzt acetonhaltig bei 89° unter Abgabe von Aceton, acetonfrei bei 170—173°.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-benzoyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Benzoyl-campher, α-Benzoyl-campher*** und ***1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[α-Oxy-benzal]-campher*** $C_{17}H_{20}O_2$ =

```
H2C—C(CH3)—CO                     H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |         und        |   C(CH3)2  |
H2C—CH ——— CH·CO·C6H5             H2C—CH ——— C:C(OH)·C6H5
```

Sterisch dem d-Campher entsprechend.

Ketoform, 3-Benzoyl-d-campher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus der Magnesiumverbindung des α-Brom-camphers in Äther mit Benzaldehyd, mit Benzoesäuremethyl- oder -äthylester, in geringer Ausbeute auch mit Benzoylchlorid (MALMGREN, *B.* **36**, 2629, 2639). Durch 4-stdg. Kochen der Enolform (s. u.) mit Ameisensäure (D: 1,2) (FORSTER, *Soc.* **79**, 997). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (POPE, *Soc.* **79**, 998; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 659). F: 87—88° (F.), 88° (M.). Fast gar nicht flüchtig mit Wasserdampf (M.). Mäßig löslich in heißem Ligroin (M.), in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform (F.). $[\alpha]_D^{n}$: + 125,0° (0,5 g in 25 ccm Chloroform) (F.). — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° zum Teil in die Enolform über, ebenso, besonders rasch in Gegenwart von Piperidin, beim Stehen einer Lösung in Chloroform; die Drehung der Lösung nimmt zu, bis bei $[\alpha_D]$: ca. 216° ein Gleichgewichtszustand eintritt (F.). Unlöslich in Sodalösung, in Natronlauge schwerer löslich als die aliphatischen Acyl-campher (M.). Die alkoh. Lösung gibt mit wäßr. $FeCl_3$ zunächst keine Farbenreaktion; nach einigen Sekunden wird die Lösung braungrün, dann grün, bei längerem Stehen purpurrot (F.).

Enolform, 3-[α-Oxy-benzal]-d-campher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:C(OH)\cdot C_6H_5}$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, *Soc.* **83**, 98. — *B.* Aus der zugehörigen O-Benzoyl-Verbindung (Syst. No. 905), die bei Einw. von Benzoylchlorid auf Campher-natrium entsteht, durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (F., *Soc.* **79**, 994). — Farb- und geruchlose Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (POPE, *Soc.* **79**, 994; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 659). F: 89°; nicht flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln, auch in Petroläther; $[\alpha]_D^{n}$: + 281,1° (1,0227 g in 50 ccm Chloroform) (F., *Soc.* **79**, 994); $[\alpha]_D$: + 281° (in Alkohol) (HALLER, *C. r.* **136**, 1223). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, langsam in Sodalösung (F., *Soc.* **79**, 994). Die alkoh. Lösung gibt mit wäßr. $FeCl_3$ sofort eine intensive Purpurfärbung (F., *Soc.* **79**, 994). — Geht bei mehrstündigem Erhitzen für sich oder beim Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure oder Chloroform zum Teil in die Ketoform über; die Drehung einer Chloroformlösung nimmt beim Stehen ab bis $[\alpha]_D$: ca. 216°, was einem Verhältnis der Keto- zur Enol-Modifikation wie 3 : 4 entspricht; die Umwandlung wird sehr beschleunigt durch Sonnenlicht oder Zusatz von Piperidin (F., *Soc.* **79**, 989, 994, 999). Oxydation mit Chromsäure oder Mercuriacetat liefert Campherchinon in geringer Ausbeute; $KMnO_4$ wirkt ein unter Bildung von Benzoesäure und Camphersäure (F., *Soc.* **83**, 101). Ferricyankalium oxydiert in wäßr.-alkal. Lösung zu einer Verbindung $C_{34}H_{38}O_4$ (s. u.) (F., *Soc.* **83**, 102). Bei Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 3-Benzal-campher, der teilweise in 3-Benzyl-campher übergeht (F., *Soc.* **83**, 103). Mit PCl_5 erhält man 3-[α-Chlor-benzal]-campher (F., *Soc.* **83**, 104). Durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf eine Lösung in verd. Kalilauge erhält man ein Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen des 3-Chlor-3-benzoyl-camphers (F., MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 167). Analog entsteht mit Brom in Chloroform ein Gemisch der beiden diastereoisomeren 3-Brom-3-benzoyl-campher, während man mit Brom in Natriumacetat enthaltendem Eisessig hauptsächlich den niedrigschmelzenden, mit Kaliumhypobromit in verd. Kalilauge hauptsächlich den hochschmelzenden 3-Brom-3-benzoyl-campher erhält (F., M., *Soc.* **81**, 163). Jod wirkt auf enol-3-Benzoyl-campher unter Bildung eines 3-Jod-3-benzoyl-camphers ein (F., JENKINSON, *Soc.* **83**, 542). Nitrierung mit rauchender Salpetersäure

in Eisessig ergibt die 2 diastereoisomeren Formen des 3-Nitro-3-benzoyl-camphers (F., J., *Soc.* **83**, 539). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 200—220° wird 3-[α-Imino-benzyl]-campher (s. u.) gebildet (F., *Soc.* **83**, 108). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid erhält man die O-Acetylverbindung (Syst. No. 751) (F., *Soc.* **79**, 1002); mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht die O-Benzoylverbindung (Syst. No. 905) (F., *Soc.* **79**, 997).

$NaC_{17}H_{19}O_2$. *B.* Aus der Enolform in Alkohol mit alkoh. Natriumäthylat (F., *Soc.* **79**, 996). Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Cu(C_{17}H_{19}O_2)_2$. Grüne Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methylalkohol, mäßig in Äther mit grüner Farbe, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Nitrobenzol mit braungrüner, in Aceton mit grüner Farbe (F., *Soc.* **79**, 996). — $Fe(C_{17}H_{19}O_2)_3$. Kaliumpermanganatähnlich gefärbte Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Äther, Alkohol und Nitrobenzol mit portweinähnlicher Farbe (F., *Soc.* **79**, 996).

Verbindung $C_{34}H_{38}O_4$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Kaliumferricyanid auf eine Lösung von enol-3-Benzoyl-campher in Kalilauge (FORSTER, *Soc.* **83**, 102). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 221° zu rosafarbiger Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D^{21}$: + 270,4° (0,5015 g in 25 ccm Chloroform).

3-[α-Imino-benzyl]-d-campher $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von enol-3-Benzoyl-campher mit Ammoniumformiat auf 200—220° im geschlossenen Rohr (FORSTER, *Soc.* **83**, 108). Aus α-Cyan-campher und $C_6H_5\cdot MgBr$ in Äther (F., JUDD, *Soc.* **87**, 372). — Prismen (aus Alkohol). F: 118—119°; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol; $[\alpha]_D^{21}$: + 235,2° (0,5004 g in 25 ccm Chloroform) (F.). Unverändert löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure (F.). — Die Lösung in verd. Schwefelsäure entfärbt $KMnO_4$ leicht (F.). Mit Brom in Chloroform entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{20}ONBr_5$ (s. u.) (F.). Kochen mit alkoh. Salzsäure bewirkt Hydrolyse unter Bildung von enol-3-Benzoyl-campher und NH_3 (F.). — Ist indifferent gegen heiße alkoh. Kalilauge, gegen salpetrige Säure, Benzaldehyd und Benzoylchlorid (F.). — Pikrat. Gelbe Prismen. Schmilzt nicht bis 250° (F.).

Verbindung $C_{17}H_{20}ONBr_5$. *B.* Aus 3-[α-Imino-benzyl]-campher in Chloroform und Brom (FORSTER, *Soc.* **83**, 108). — Orangerote Platten (aus Chloroform). Schmilzt bei 173° zu roter Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. 1 g löst sich in 50 ccm siedendem Chloroform. Sehr beständig.

Eine dem 3-[α-Imino-benzyl]-campher isomere Verbindung $C_{17}H_{21}ON$ s. S. 408.

3-Chlor-3-benzoyl-d-campher $C_{17}H_{19}O_2Cl = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CCl\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen, wenn man eine Lösung von enol-3-Benzoyl-campher in verd. Kalilauge unter Kühlung mit Natriumhypochloritlösung behandelt; man trennt durch Extraktion mit heißem Alkohol (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 167).

a) Hochschmelzende Form, „α'-Chlor-α-benzoyl-d-campher". Rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 219°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther; $[\alpha]_D^{21}$: + 26,2° (0,3973 g in 25 ccm Chloroform) (F., M., *Soc.* **81**, 167). — Liefert mit rauchender Salpetersäure hochschmelzenden 3-Chlor-3-[3-nitro-benzoyl]-campher (F., M., *Soc.* **81**, 412). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entstehen α-Chlor-campher und Benzoesäure (F., M., *Soc.* **81**, 414).

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Chlor-α'-benzoyl-d-campher". Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 88°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: —27,9° (0,4185 g in 25 ccm Chloroform) (F., M., *Soc.* **81**, 167). — Gibt mit rauchender Salpetersäure niedrigschmelzenden 3-Chlor-3-[3-nitro-benzoyl]-campher (F., M., *Soc.* **81**, 412). Alkoh. Kali liefert enol-3-Benzoyl-campher neben α-Chlor-campher und Benzoesäure (F., M., *Soc.* **81**, 414).

3-Brom-3-benzoyl-d-campher $C_{17}H_{19}O_2Br = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CBr\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. In 2 diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Hochschmelzende Form, „α'-Brom-α-benzoyl-d-campher". *B.* Neben der niedrigschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf enol-3-Benzoyl-campher in Chloroform unter Kühlung (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 163). Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von kalter Kaliumhypobromitlösung auf enol-3-Benzoyl-campher in alkal. Lösung (F., M., *Soc.* **81**, 165). — Rechteckige Platten (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 190° unter Verfärbung zu sintern, schmilzt bei 214° unter Gasentwicklung zu hellbrauner Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in siedendem

Petroläther; $[\alpha]_D^{21}$: —53,2° (0,5015 g in 25 ccm Benzol), —19,3° (0,6451 g in 25 ccm Chloroform) (F., M., *Soc.* **81**, 165). — Beständig gegen konz. Salpetersäure (F., M., *Soc.* **81**, 165). Liefert mit rauchender Salpetersäure hochschmelzenden 3-Brom-3-[3-nitro-benzoyl]-campher (F., M., *Soc.* **81**, 409). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht enol-3-Benzoyl-campher (F., M., *Soc.* **81**, 165).

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Brom-α'-benzoyl-d-campher". *B.* Bildung aus enol-3-Benzoyl-campher und Brom s. unter a). Entsteht als Hauptprodukt, wenn man zu einer $1^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumacetat enthaltenden Lösung von enol-3-Benzoyl-campher in Eisessig eine solche von 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig fügt (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 164). — Sechsseitige Prismen (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 114°, vollständig aber erst bei ca. 180°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Petroläther; $[\alpha]_D^{21}$: —10,0° (0,5 g in 25 ccm Benzol), +10,3° (0,5029 g in 25 ccm Chloroform) (F., M., *Soc.* **81**, 164). — Gibt mit rauchender Salpetersäure niedrigschmelzenden 3-Brom-3-[3-nitro-benzoyl]-campher (F., M., *Soc.* **81**, 409). Verwandelt sich beim Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in die hochschmelzende Form (F., M., *Soc.* **81**, 166). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht enol-3-Benzoyl-campher (F., M., *Soc.* **81**, 165).

3-Jod-3-benzoyl-d-campher, „α-Jod-α'-benzoyl-d-campher" $C_{17}H_{19}O_2I$ = $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CI\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus enol-3-Benzoyl-campher in wäßr. Kalilauge und Jod in wäßr. Kaliumjodidlösung (FORSTER, JENKINSON, *Soc.* **83**, 542). — Strohgelbe, am Licht rötlichbraun werdende Platten (aus Alkohol). Schmilzt bei 136° zu hellbrauner Flüssigkeit. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Alkohol, Eisessig und heißem Petroläther, $[\alpha]_D^{21}$: +47,7° (0,5024 g in 25 ccm Chloroform). — Zersetzt sich in Lösung beim Stehen. Wird durch HBr nicht isomerisiert. Einw. von Chlor auf die Lösung in Chloroform führt zur Bildung von niedrigschmelzendem 3-Chlor-3-benzoyl-campher.

3-Nitro-3-benzoyl-d-campher $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen durch Einw. von 1,5 ccm rauchender Salpetersäure auf 5 g enol-3-Benzoyl-campher in 50 ccm warmem Eisessig; beim Abkühlen der Eisessiglösung scheiden sich Krystalle der hochschmelzenden Form ab (FORSTER, JENKINSON, *Soc.* **83**, 539).

a) Hochschmelzende Form, „α'-Nitro-α-benzoyl-d-campher". Farblose rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 225° (Gasentwicklung). Mäßig löslich in kaltem Chloroform, schwer in siedendem, sehr wenig in kaltem Eisessig, Aceton, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Petroläther; 1 g löst sich in 50 ccm siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +245,2° (0,4996 g in 25 ccm Chloroform). Unlöslich in wäßr. Alkalien. Reagiert nicht mit Brom, gibt die LIEBERMANNsche Reaktion nicht. — Wird durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von Benzoesäure zersetzt. Liefert mit rauchender Salpetersäure hochschmelzenden 3-Nitro-3-[3-nitro-benzoyl]-campher. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge erfolgt Spaltung in 3-Nitro-campher und Benzoesäure.

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Nitro-α'-benzoyl-d-campher". Weiße Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: +163,0° (0,5010 g in 25 ccm Chloroform). — Verhält sich gegen wäßr. Alkali, Brom, konz. Schwefelsäure und bei der LIEBERMANNschen Reaktion wie das hochschmelzende Isomere. Wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure nicht isomerisiert. Liefert bei weiterer Nitrierung mit rauchender Salpetersäure niedrigschmelzenden 3-Nitro-3-[3-nitro-benzoyl]-campher. Wird durch heiße alkoh. Kalilauge in 3-Nitro-campher und Benzoesäure gespalten.

enol-3-[2-Nitro-benzoyl]-d-campher, 3-[2-Nitro-α-oxy-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus Mutterlaugenpräparaten, welche bei der Nitrierung eines Gemisches der beiden stereoisomeren 3-Brom-3-benzoyl-campher (S. 737) entfallen, durch Reduktion mit alkoh. Kalilauge, neben 3-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-campher (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 412). — Hellbraune Prismen (aus Alkohol). F: 118°. $[\alpha]_D^{17}$: +44,5° (0,4647 g in 25 ccm Chloroform), steigt nach mehrtägigem Stehen bis $[\alpha]_D$: +60,5°.

enol-3-[3-Nitro-benzoyl]-d-campher, 3-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-d-campher $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Formen des 3-Brom-3-[3-nitro-benzoyl]-camphers (S. 739) durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 408, 410). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht

löslich in Alkohol, mäßig in warmem, unlöslich in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: + 209,5° (0,4892 g in 25 ccm Chloroform); die Drehung sinkt bei mehrtägigem Stehen der Lösung bis $[\alpha]_D$: + 200,1°, anscheinend infolge Bildung der (nicht isolierten) Ketoform. Löslich in wäßr. Alkalien, wird durch CO_2 wieder ausgefällt. — Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr.-alkal. Lösung liefert Camphersäure und m-Nitro-benzoesäure. Mit Brom in Eisessig entsteht (nicht völlig einheitlicher) niedrigschmelzender 3-Brom-3-[3-nitro-benzoyl]-campher. Ist durch Kochen mit Ameisensäure nicht in die Ketoform überführbar; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung (Syst. No. 751). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung.

3-Chlor-3-[3-nitro-benzoyl]-d-campher $C_{17}H_{18}O_4NCl = C_8H_{14}\langle{CO \atop CCl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$.
In 2 diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Hochschmelzende Form, „α'-Chlor-α-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus hochschmelzendem 3-Chlor-3-benzoyl-campher (S. 737) und rauchender Salpetersäure (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 412). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. $[\alpha]_D^{21}$: + 7,1° (0,4379 g in 25 ccm Chloroform). — Alkoh. Kalilauge liefert α-Chlor-campher und m-Nitro-benzoesäure.

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Chlor-α'-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus niedrigschmelzendem 3-Chlor-3-benzoyl-campher (S. 737) und rauchender Salpetersäure (F., M., *Soc.* **81**, 412). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 72—74°. $[\alpha]_D^{20}$: + 40,4° (0,5616 g in 25 ccm Chloroform). — Bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge entstehen α-Chlorcampher und m-Nitro-benzoesäure.

3-Brom-3-[3-nitro-benzoyl]-d-campher $C_{17}H_{18}O_4NBr = C_8H_{14}\langle{CO \atop CBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$.
In 2 diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Hochschmelzende Form, „α'-Brom-α-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus hochschmelzendem 3-Brom-3-benzoyl-campher (S. 737) und rauchender Salpetersäure (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 409). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 101° bis 102°. $[\alpha]_D^{21}$: — 26,1° (0,4624 g in 25 ccm Chloroform). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 3-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-campher (S. 738).

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Brom-α'-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus niedrigschmelzendem 3-Brom-3-benzoyl-campher (S. 737) und rauchender Salpetersäure (F., M., *Soc.* **81**, 409). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 93—94°. $[\alpha]_D^{21}$: + 87,9° (0,4906 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure nicht umgelagert. Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht 3-[3-Nitro-α-oxy-benzal]-campher.

3-Nitro-3-[3-nitro-benzoyl]-d-campher $C_{17}H_{18}O_6N_2 = C_8H_{14}\langle{CO \atop C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$.
In 2 diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Hochschmelzende Form, „α'-Nitro-α-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus hochschmelzendem 3-Nitro-3-benzoyl-campher und rauchender Salpetersäure (FORSTER, JENKINSON, *Soc.* **83**, 541). — Strohgelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 175° (Gasentwicklung). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in siedendem, kaum in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: + 178,1° (0,5000 g in 25 ccm Chloroform). — Zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von m-Nitro-benzoesäure. Wird durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in m-Nitro-benzoesäure und α-Nitro-campher gespalten.

b) Niedrigschmelzende Form, „α-Nitro-α'-[3-nitro-benzoyl]-d-campher". *B.* Aus niedrigschmelzendem 3-Nitro-3-benzoyl-campher und rauchender Salpetersäure (*F.*, J., *Soc.* **83**, 541). — Rhombenförmige Platten (aus Petroläther). F: 112—113°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, leicht in Alkohol, mäßig in heißem, unlöslich in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: + 175,6° (0,5005 g in 25 ccm Chloroform). — Zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von m-Nitro-benzoesäure.

6. Verbindung $C_{20}H_{26}O_2 = {H_2C\cdot C(CH_3)=\!=C-\!-C:C(CH_3)-\!-CH_2 \atop HC:C[CH(CH_3)_2]\cdot CO \quad OC\cdot C[CH(CH_3)_2]:CH}$.
Eine Verbindung, welche als Dijodderivat dieses Diketons aufgefaßt wird, s. Bd. VI, S. 536.

7. Dehydrositostendion $C_{27}H_{40}O_2$ s. Syst. No. 4729b.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_8O_2$.

1. ***1-Phenyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)*** („Diphenylmonochinon") $C_{12}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C \lt \begin{matrix} CO \cdot CH \\ CH \cdot CO \end{matrix} \gt CH$. *B.* Durch Oxydation von 2-Oxy-5-amino-diphenyl mit Schwefelsäure und $K_2Cr_2O_7$ (BORSCHE, *B.* **32**, 2937; *A.* **312**, 220), $Na_2Cr_2O_7$ (HILL, HALE, *Am.* **33**, 11). Durch Oxydation von 2-Amino-diphenyl mit Braunstein und H_2SO_4 (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 879). — Gelbe Krystalltafeln (aus Petroläther). F: 107—108° (B.), 112—113° (korr.) (HI., HA.), 114° (F., S.). Flüchtig mit Wasserdampf (B.). Ziemlich schwer löslich in Petroläther, etwas löslich in heißem Wasser (F., S.), ziemlich leicht in Benzol, Aceton, leicht in Chloroform (HI., HA.). — Bei der Einw. von Reduktionsmitteln, speziell SO_2, entsteht als Zwischenprodukt das Chinhydron (s. u.); bei weiterer Reduktion (Zinkstaub + Eisessig) bildet sich 2.5-Dioxy-diphenyl (B.).

Verbindung von Phenylbenzochinon mit 2.5-Dioxy-diphenyl, Chinhydron aus Phenylbenzochinon $C_{12}H_8O_2 + C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Durch Reduktion von Phenylbenzochinon mit SO_2 oder durch Oxydation von 2.5-Dioxy-diphenyl mit Chromsäure oder durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Phenylbenzochinon und 2.5-Dioxy-diphenyl (BORSCHE, *A.* **312**, 221). — Violette Blättchen (aus ganz verd. Alkohol oder schwacher Essigsäure). F: 174—176° (B.), 177° (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 880). Zersetzt sich teilweise bei 150—160° und beim Behandeln mit heißen Lösungsmitteln (F., S.).

2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-oxy-diphenyl** $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(:O)(:N \cdot OH)$ bezw. $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO) \cdot OH$. *B.* Aus Chinonmonoxim (S. 622) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung, neben 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) und harzigen Produkten (BORSCHE, *B.* **32**, 2936; *A.* **312**, 217). Aus Phenylbenzochinon und salzsaurem Hydroxylamin (B., *A.* **312**, 225). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 174—175°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser (B., *A.* **312**, 218). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber bis roter Farbe (B., *B.* **32**, 2936; *A.* **312**, 218). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (B., *B.* **32**, 2936; *A.* **312**, 219).

2. ***Diphenochinon-(2.2')*** $C_{12}H_8O_2 = HC \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CH \cdot CO \end{matrix} \gt C:C \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CO \cdot CH \end{matrix} \gt CH$.

Diphenochinon-(2.2')-bis-chlorimid $C_{12}H_8N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:C_6H_4:NCl$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-diphenyl in sehr verd. Salzsäure mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit unter Eiskühlung (SCHLENK, *A.* **368**, 272). — Schokoladenbraunes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Wasser und Ligroin. — Sehr zersetzlich. Verpufft beim Erhitzen. Die Lösung in Alkohol bläut Guajactinktur.

3. ***Diphenochinon-(2.4')*** $C_{12}H_8O_2 = OC \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix} \gt C:C \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CO \cdot CH \end{matrix} \gt CH$.

Diphenochinon-(2.4')-bis-chlorimid $C_{12}H_8N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:C_6H_4:NCl$. *B.* Aus 2.4'-Diamino-diphenyl (Diphenylin) in verd. Salzsäure mit Natriumhypochlorit (SCHLENK, *A.* **368**, 273). — Braunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser. Bläut Guajactinktur.

4. ***Diphenochinon-(4.4')*** $C_{12}H_8O_2 = OC \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix} \gt C:C \lt \begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix} \gt CO$. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von 4.4'-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991) mit Bleidioxyd, trennt die äther. Lösung von dem Bleidioxyd-Schlamm, dampft die Lösung ein und erhitzt den hierbei erhaltenen Rückstand mit dem Bleidioxyd-Schlamm in Benzol zum Sieden (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **38**, 1235). — Derbe harte Nadeln, die eine blaurote bis braunrote Oberflächenfarbe besitzen und im durchfallenden Licht rubinrot sind, oder weiche, feine, goldgelbe bis bronzefarbene Nadeln; die derben Nadeln werden in die goldgelbe Modifikation durch Impfen der konz. Lösung mit Diphenochinon oder Fällen der Benzollösung mit Ligroin übergeführt. Zersetzt sich bei 165°. Ist nicht flüchtig und geruchlos. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in warmem Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in siedendem Benzol, leicht in warmem Nitrobenzol mit tiefgelber Farbe. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder. Unbeständig gegen Alkalien, Säuren und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure Benzochinon-(1.4). Macht aus saurer Kaliumjodidlösung Jod frei, bläut Guajac-Harzlösung kräftig, oxydiert Alkalisulfite, Phenylhydrazin und Anilin. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure oder Alkali sowie durch Zinnoxydulsalz in saurer oder alkal. Lösung zu 4.4'-Dioxy-diphenyl reduziert. Gibt in Benzollösung mit einer äther. Lösung von 4.4'-Dioxy-diphenyl das zugehörige Chinhydron (S. 741).

Verbindung von Diphenochinon-(4.4′) mit 4.4′-Dioxy-diphenyl, Chinhydron aus Diphenochinon-(4.4′), Diphenochinhydron. $C_{12}H_8O_2 + C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Aus Diphenochinon-(4.4′) in Benzol und 4.4′-Dioxy-diphenyl in Äther (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **38**, 1237). — Dunkelgrüne Nadeln, die im auffallenden Lichte schwarzblau erscheinen. Zersetzt sich bei ca. 180° unter Entfärbung. — Zerfällt beim Lösen in Benzol in Diphenochinon-(4.4′) und 4.4′-Dioxy-diphenyl. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe. — Natriumsalz $Na_2C_{24}H_{18}O_4$. *B.* Durch Oxydation von 4.4′-Dioxy-diphenyl in natronalkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid (W., K.). Violett. Löslich in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe.

Diphenochinon-(4.4′)-mono-chlorimid $C_{12}H_8ONCl = O:C_6H_4:C_6H_4:NCl$. *B.* Aus 4-Oxy-4′-amino-diphenyl durch Einw. von Hypochlorit (SCHLENK, *A.* **363**, 322). — Rötlichbrauner Niederschlag. Konnte nicht rein erhalten werden. — Verpufft beim Erhitzen oder beim Befeuchten mit konz. Säuren. Die Reduktion liefert 4-Oxy-4′-amino-diphenyl zurück.

Diphenochinon-(4.4′)-bis-methylimoniumchlorid $C_{14}H_{16}N_2Cl_2 = Cl\cdot(CH_3)HN:C_6H_4:C_6H_4:NH(CH_3)\cdot Cl$. — $C_{14}H_{16}N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. *B.* Man löst das grüne merichinoide Chlorid $C_{28}H_{32}N_4Cl_2 + 2H_2O$ (Syst. No. 1786) (erhalten aus N.N′-Dimethyl-benzidin und $FeCl_3$ in verd. Salzsäure) in 20%iger Salzsäure und versetzt mit $PtCl_4$ (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **37**, 3774). — Goldbraune Prismen. Färbt sich beim Waschen mit Wasser schwarz und wird beim Trocknen wieder braun.

Diphenochinon-(4.4′)-bis-dimethylimoniumhydroxyd $C_{16}H_{22}O_2N_2 = (HO)(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2(OH)$. — Perbromid $Br\cdot(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2\cdot Br + 4Br$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf die Perbromide des p-Brom-N.N-dimethyl-anilin-hydrobromids (FRIES, *A.* **346**, 135, 195, 196; vgl. F., *B.* **37**, 2342). Entsteht auch bei der Bromierung von p-Brom-N.N-dimethyl-anilin in Gegenwart eines Lösungsmittels (F., *A.* **346**, 136, 198). Aus N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin und 3 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (F., *A.* **346**, 198). Aus dem grünen amorphen Bromid, welches bei der Einw. von Brom auf N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin in Chloroform zunächst entsteht, bei weiterer Einw. von Brom (F., *A.* **346**, 216). Braunrote Krystalle. F: ca. 158°. Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig, Benzol, Chloroform. Reagiert mit Aceton oder Disulfit unter Bildung von N.N.N′.N′-Tetramethylbenzidin. Konz. Schwefelsäure erzeugt ein leuchtend rotes Pulver. Soda und Ätzalkali färben intensiv blaugrün. — Perjodid $I(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2\cdot I_3$. *B.* Aus salzsaurem N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin in saurer Lösung durch Jod oder aus N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin und Jod in Chloroform (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **37**, 3770). Aus der Lösung des (aus N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin und $FeCl_3$ erhältlichen) grünen merichinoiden Chlorids $C_{32}H_{40}N_4Cl_2 + 6H_2O$ (Syst. No. 1786) in 10%iger Salzsäure durch KI (W., K., *B.* **37**, 3769). Rotbraune amorphe Flocken. Gibt an Chloroform oder CS_2 Jod ab. — Saures Sulfat $(HSO_4)(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2(SO_4H) + 2H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor (oder salpetriger Säure) in eine Lösung von N.N.N′.N′-Tetramethyl-benzidin in 30%iger Schwefelsäure und Alkohol (W., K., *B.* **37**, 3768; vgl. W., PICCARD, *B.* **41**, 3251). Rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr unbeständig, zerfließt an der Luft, riecht nach Formaldehyd. Die wäßr. Lösung ist orangegelb. — Chloroplatinat $Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. *B.* Durch Fällen der Lösung des grünen Chlorids $C_{32}H_{40}N_4Cl_2 + 6H_2O$ in Salzsäure mit $PtCl_4$ (W., K., *B.* **37**, 3769). Dunkelviolette Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verd. Salzsäure. Ziemlich beständig.

Diphenochinon-(4.4′)-bis-chlorimid $C_{12}H_8N_2Cl_2 = ClN:C_6H_4:C_6H_4:NCl$. *B.* Die Lösung von 10 g Benzidin in 30 ccm konz. Salzsäure und 1 Liter Wasser wird auf 5 Liter verdünnt und mit NaOCl in stark verd. Lösung versetzt (3 Mol.-Gew. NaOCl auf 1 Mol.-Gew. Benzidin); der Niederschlag muß schnell mit Alkohol und Äther getrocknet werden (SCHLENK, *A.* **363**, 317). — Rotbraunes amorphes Pulver. Verpufft bei ca. 135°. Unlöslich in Wasser. Läßt sich in geringer Menge aus Xylol krystallisieren und bildet dann rote Nadeln, die zwischen 155° und 160° verpuffen. — Die trockne Verbindung zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure explosionsartig, die feuchte Substanz dagegen löst sich darin mit roter Farbe. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht Benzidin.

3.5.3′.5′-Tetrachlor-diphenochinon-(4.4′) $C_{12}H_4O_2Cl_4 = O:C_6H_2Cl_2:C_6H_2Cl_2:O$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-diphenyl in Eisessig (MAGATTI, *B.* **13**, 227). — Dunkelrote Krystallschuppen, in auffallendem Lichte violett. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

3.5.3′.5′-Tetrabrom-diphenochinon-(4.4′), „Bromrosochinon" $C_{12}H_4O_2Br_4 = O:C_6H_2Br_2:C_6H_2Br_2:O$. *B.* Durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von 3.5.3′.5′-Tetrabrom-4.4′-dioxy-diphenyl mit rauchender Salpetersäure (MAGATTI, *B.* **13**, 226). Bei der Oxydation von Tetrabromphenolphthalein (Syst. No. 2539) in konz. Schwefelsäure (BAEYER,

A. **202**, 122 und Priv.-Mitt.). — Stahlblaue Krystalle, die im durchfallenden Lichte rot erscheinen (B.). Unschmelzbar (M.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (M.; B.). Unlöslich in Alkalien (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (M.; B.). Durch konz. wäßr. schweflige Säure (M.), wäßr. Kaliumdisulfitlösung oder konz. alkoh. Kali (B.) wird Tetrabromdioxydiphenyl regeneriert.

3.5.3'.5'-Tetrajod-diphenochinon-(4.4') $C_{12}H_4O_2I_4 = O:C_6H_2I_2:C_6H_2I_2:O$. Zur Konstitution vgl. Bougault, *C. r.* **146**, 1404. — *B.* Bei der Einw. von Alkali und Jod im Überschuß auf Phenol (Kämmerer, Benzinger, *B.* **11**, 557; vgl. Messinger, Vortmann, *B.* **22**, 2314; Bayer & Co., D. R. P. 52828; *Frdl.* **2**, 507; Carswell, *Chem. N.* **68**, 87, 99, 131). Beim Kochen von 2.4.6-Trijod-phenol mit Sodalösung (Lautemann, *A.* **120**, 309). Bei der Einw. von Jod und Soda auf 2.4.6-Trijod-phenol (Bougault, *C. r.* **146**, 1404). Bei der Einw. von Jod und Alkali auf Salicylsäure (L.), auf p- oder m-Oxy-benzoesäure (Kämmerer, Benzinger, *B.* **11**, 557). Durch Destillation von 4.4'-Dijod-diphensäure mit Kalk, neben Fluorenon (Schultz, *B.* **11**, 217). — *Darst.* Man löst 10 g Phenol in einer siedenden Lösung von 300 g krystallisierter Soda in 1 Liter Wasser und setzt unter fortwährendem Kochen 70—75 g Jod (gelöst in 45 g KI und 600 ccm Wasser) hinzu; das überschüssige Jod wird durch Sodalösung entfernt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus CS_2 umkrystallisiert (K., Be.). — Rotbraun, pulverig. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 200° (K., Be.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.), $CHCl_3$, Benzol (K., Be.). Leicht löslich in CS_2 mit intensiv roter Farbe (L.). — Sehr beständig. Kochende konz. Kalilauge wirkt sehr langsam ein; bei anhaltendem Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (L.). Erhitzt man Tetrajoddiphenochinon mit wäßr. schwefliger Säure im Einschlußrohr auf 100°, so erhält man H_2SO_4 und einen farblosen krystallinischen Körper (K., Be.).

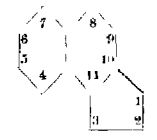
2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***1-Benzyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-Benzyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}CH$. *B.* Durch Oxydation von 2-Benzyl-hydrochinon mit Dichromat und H_2SO_4 (Stollé, Möring, *B.* **37**, 3487). — Gelbbraune Nädelchen von schwachem Chinongeruch. F: 43°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch schweflige Säure wieder zu Benzylhydrochinon reduziert.

2. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2-Methyl-6-phenyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C{<}{CO\cdot C(CH_3) \atop CH\text{——}CO}{>}CH$.

2-Methyl-6-phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-2-methyl-6-phenyl-phenol, 5-Nitroso-2-oxy-3-methyl-diphenyl** $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_2(CH_3)(:O)(:N\cdot OH)$ bezw. $C_6H_5\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)(NO)$. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Toluchinon-oxim-(4) in alkal. Lösung (Borsche, *A.* **312**, 233). — Gelbe Nadeln. F: 179—180°. — Die Benzoylverbindung bildet hellgelbe Nadeln; F: 170—172°.

3. ***2.8-Dioxo-pentanthren-tetrahydrid*** $C_{13}H_{10}O_2$ (vgl. 2.8-Dioxy-pentanthren, Bd. VI, S. 1021, und Oxy-oxo-pentanthren-dihydrid, Syst. No. 752). Bezifferung des Kohlenstoffskeletts siehe in nebenstehender Formel.



9.11-Dichlor-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid $C_{13}H_8O_2Cl_2$. *B.* Aus 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (Syst. No. 779) und Salzsäure in Eisessig (Bertheim, *B.* **34**, 1557). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 180° (Zers.).

11-Chlor-9-brom-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid $C_{13}H_8O_2ClBr$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf eine Suspension von 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (Syst. No. 779) in Alkohol (Liebermannn, Lanser, *B.* **34**, 1547). — F: 173—174° (Zers.).

9-Chlor-11-brom-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid $C_{13}H_8O_2ClBr$. *B.* Aus 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid und Bromwasserstoff in Eisessig (Bertheim, *B.* **34**, 1557). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 168—170° (Zers.).

9.11-Dibrom-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid $C_{13}H_8O_2Br_2$. *B.* Aus 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid, das in 10 Tln. Eisessig suspendiert ist, durch Zufügen von Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (Lie., La., *B.* **34**, 1547). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.). Unlöslich in Soda und kalten wäßr. Ätzalkalien.

9-Brom-11-jod-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid $C_{13}H_8O_2BrI$. *B.* Aus 11-Chlor-9-brom-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid und Kaliumjodid in verd. Alkohol (Lie., La., *B.* **34**, 1547). — Gelbliche Nädelchen. F: 119° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***4.4'-Dioxo-stilben-tetrahydrid-(3.4.3'.4')*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $OC<\frac{CH:CH}{CH_2\cdot CH}>C\cdot CH:CH\cdot C<\frac{CH:CH}{CH\cdot CH_2}>CO$.

3.3.5.3'.3'.5'.α.α'-Oktachlor-4.4'-dioxo-stilben-tetrahydrid-(3.4.3'.4') $C_{14}H_4O_2Cl_8$ = $OC<\frac{CCl:CH}{CCl_2\cdot CH}>C\cdot CCl:CCl\cdot C<\frac{CH:CCl}{CH\cdot CCl_2}>CO$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalk auf 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben in äther., mit Eisessig und konz. Salzsäure versetzter Lösung (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 91) oder (neben 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-stilbenchinon) in Eisessig- oder Acetonlösung (Z., *J. pr.* [2] **59**, 234; Z., F.). — Farblose, am Lichte sich rasch dunkel färbende Prismen (aus Chloroform). F: 185° (Z.; Z., F.). Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und in Benzin (Z., F.). — Wird von Alkalien nur langsam angegriffen, zersetzt sich aber beim Kochen mit Essigsäure oder Alkohol (Z., F.). Macht aus KI in essigsaurer Lösung Jod frei (Z.; Z., F.). Liefert bei der Reduktion 3.5.3'.5'.α.α'-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben (Z.; Z., F.).

2. ***3.3'-Dimethyl-diphenochinon-(4.4')*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $OC<\frac{C(CH_3):CH}{CH=CH}>C:C<\frac{CH:C(CH_3)}{CH=CH}>CO$.

3.3'-Dimethyl-diphenochinon-(4.4')-bis-chlorimid $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$ = $ClN:C_{14}H_{12}:NCl$. *B.* Aus o-Tolidin, gelöst in verd. Salzsäure, und NaOCl-Lösung (SCHLENK, *A.* **363**, 320). — Rubinrote Nadelbüschel (aus Chloroform oder Xylol). Verpufft bei ca. 163°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion leicht o-Tolidin zurück.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4')*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $OC<\frac{C(CH_3):CH}{C(CH_3):CH}>C:C<\frac{CH:C(CH_3)}{CH:C(CH_3)}>CO$. *B.* Aus vic.-m-Xylenol durch Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure (AUWERS, V. MARKOVITS, *B.* **38**, 232). Aus 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl durch Oxydation (AU., v. M., *B.* **38**, 236). — Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Eisessig oder Xylol). Schmilzt zwischen 207° und 217°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Nitrobenzol (AU., v. M., *B.* **38**, 234). Die Lösungen sind intensiv gelb und liefern ein Spektrum ohne Absorptionsstreifen (AU., v. M., *B.* **41**, 2334). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in rauchender Salpetersäure mit rotbrauner Farbe (AU., v. M., *B.* **38**, 234; vgl. auch *B.* **41**, 2334). — Wird von wäßr. Alkalien kaum angegriffen, von alkoholischen rasch zerstört (AU., v. M., *B.* **38**, 234). Wird von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und anderen Reduktionsmitteln in 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl übergeführt (AU., v. M., *B.* **38**, 234). Bildet mit konz. Salzsäure in Eisessiglösung 2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl (AU., v. M., *B.* **38**, 236).

Verbindung mit 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl, Chinhydron aus 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenochinon-(4.4') $C_{16}H_{16}O_2 + C_{16}H_{18}O_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl durch Oxydation (AUWERS, V. MARKOVITS, *B.* **38**, 236). Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in essigsaurer Lösung (AU., v. M., *B.* **38**, 227). — Grünstichig dunkelstahlblaue Blättchen (aus Eisessig). F: 201°.

2. ***1.4-Di-[cyclopentadien-(2.4)-yl]-cyclohexandion-(2.5) (?)***, „Dicyclopentadienchinon" $C_{16}H_{16}O_2$ = $OC<\frac{CH(C_5H_5)\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH(C_5H_5)}>CO$ (?) s. S. 619.

5. Dithymochinon $C_{20}H_{24}O_2$ = $[(CH_3)_2CH](CH_3)(O:)C_6H_2:C_6H_2(:O)(CH_3)[CH(CH_3)_2]$.

Dichlor-dithymochinon $C_{20}H_{22}O_2Cl_2$ = $[(CH_3)_2CH](CH_3)(O:)C_6HCl:C_6HCl(:O)(CH_3)[CH(CH_3)_2]$. *B.* Aus Dichlordithymol (Bd. VI, S. 1020) und 2 At.-Gew. Brom in Gegenwart von Chloroform (COUSIN, *C. r.* **146**, 636; *C.* **1908** II, 51; *Bl.* [4] **3**, 583). — Granatrote prismatische Nadeln (aus siedendem Benzol). F: 130—132° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform, leichter in Benzol. Unlöslich in Alkalien. — Bläut energisch Guajactinktur. Liefert bei der Reduktion Dichlordithymol.

Dichlordithymochinondichlorid $C_{20}H_{22}O_2Cl_4$. *B.* Man behandelt Dithymol in Gegenwart von Chloroform längere Zeit mit Chlor (COUSIN, *C. r.* **146**, 637; *C.* **1908** II, 51; *Bl.*

[4] **3**, 584). — Schwefelgelbe prismatische Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 176—178° (korr.) unter teilweiser Zers. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem absol. Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch Zinkstaub und alkoh. SO_2-Lösung erst rot gefärbt (Bildung von Dichlordithymochinon), dann zu Dichlordithymol reduziert.

Dibrom-dithymochinon $C_{20}H_{22}O_2Br_2$ = $[(CH_3)_2CH](CH_3)(O:)C_6HBr:C_6HBr(:O)(CH_3)[CH(CH_3)_2]$. *B.* Aus Dibromdithymol und Brom in Chloroform (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **146**, 294; *C.* **1908** I, 1388; *Ar.* **246**, 327; *Bl.* [4] **3**, 590). — Dunkelgranatrote Nadeln. F: 134° (korr.; Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Chloroform. Unlöslich in Natronlauge. — Färbt Guajactinktur energisch blau. Regeneriert bei der Reduktion Dibromdithymol.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **1.2-Dioxo-acenaphthen, Acenaphthenchinon** $C_{12}H_6O_2$ s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Acenaphthen (Bd. V, S. 586), neben anderen Produkten (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 4; vgl. auch GR., *B.* **20**, 659; GR., GF., *B.* **25**, 654). — *Darst.* Man erwärmt 10 g Acenaphthen in einer Schale mit 70 ccm Eisessig auf 95—100°, entfernt das Feuer und trägt auf einmal 40 bis 45 g fein pulverisiertes käufliches $Na_2Cr_2O_7$ ein; nach einigen Minuten gießt man 200—250 ccm heißes Wasser hinzu, saugt die Chromlösung ab und erwärmt den Filterinhalt zunächst $^1/_2$ bis 1 Stde. mit 60—75 ccm 10%iger Sodalösung (um Naphthalsäureanhydrid zu entfernen) und dann mit 40 ccm 40%iger $NaHSO_3$-Lösung; man gibt noch 75 ccm Wasser hinzu, erwärmt einige Zeit nahe zum Sieden, filtriert dann, kocht den Rückstand nochmals mit 20—25 ccm $NaHSO_3$-Lösung aus und erhitzt die vereinigten Filtrate mit verd. Schwefelsäure; Ausbeute 40—41% (GR., GF., *A.* **276**, 4). Nach FRANCESCONI, PIRAZZOLI (*G.* **33** I, 42) fügt man zu einer auf 100° erhitzten Lösung von 50 g Acenaphthen in 400 ccm Eisessig allmählich nicht sehr fein gepulvertes $Na_2Cr_2O_7$ in dem Maße, daß die Reaktion immer sehr lebhaft bleibt und verfährt weiter nach GR., GF.; Ausbeute 55%.

OC   CO

Krystallisiert und sublimiert in gelben Nadeln. F: 261° (korr.) (GR., GF., *A.* **276**, 6). 100 g Eisessig lösen bei 15° 0,15 g; sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in heißem Benzol und Toluol (GR., GF., *A.* **276**, 6). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 504.

Bei der Oxydation von Acenaphthenchinon mit Eisessig und Kalium- oder Natriumdichromat entsteht quantitativ Naphthalsäure (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 11). Überschüssige konz. Kalilauge erzeugt bei 140—150° peri-Naphthaldehydsäure $C_{12}H_8O_3$ (GR., GF.) und Naphthalsäure (ZINK, *M.* **22**, 987). Beim Behandeln von Acenaphthenchinon mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Acenaphthenon $C_{12}H_8O$ (S. 410), etwas Biacenaphthylidendion $C_{24}H_{12}O_2$ (S. 842) und Acenaphthylen $C_{12}H_8$ (Bd. V, S. 625) (GR., GF., *A.* **276**, 11). Mit 17%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht bei 120° Biacenaphthylidendion (GR., GF., *A.* **276**, 18). Beim Erhitzen von Acenaphthenchinon mit PCl_5 und Toluol entsteht Dichloracenaphthenon (GR., JEQUIER, *A.* **290**, 198). Acenaphthenchinon gibt mit $NaHSO_3$ eine in Wasser ziemlich lösliche Verbindung (S. 745); auch wäßr. schweflige Säure löst in der Kälte ziemlich reichlich (GR., GF., *A.* **276**, 8). Konz. wäßr. Ammoniak erzeugt bei 100° die Verbindung $C_{24}H_{12}ON_2$ (S. 745) (GR., GF., *A.* **276**, 9). Aus Acenaphthenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in siedender alkoh. Lösung erhält man das Monoxim und das Dioxim (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *G.* **33** I, 42; vgl. auch GR., GF., *A.* **276**, 10). Durch Kochen von Acenaphthenchinon mit ca. 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat in alkoh. Lösung erhielten FRANCESCONI, PIRAZZOLI (*G.* **33** I, 47) je nach den Bedingungen Acenaphthenchinon-monohydrazon (F: 240—241°) oder die Verbindung $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C:N\\ \mid \quad \mid\\ C:N\end{matrix}\right.$. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf Acenaphthenchinon in Alkohol auf dem Wasserbade erhielten BEREND, HERMS (*J. pr.* [2] **60**, 13) die Verbindung $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \mid \\ C\end{matrix}\right\rangle NH$[1] (F: 140°) (Syst. No. 3571). — Acenaphthenchinon gibt mit Acenaphthenon (eventuell in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Soda) Biacenaphthylidendion (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 212858;

[1]) Auf Grund von Veröffentlichungen nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist auch diese Verbindung als ein Acenaphthenchinon-monohydrazon anzusprechen. Vgl. dazu: FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2161; STAUDINGER und Mitarbeiter, *B.* **44**, 2197; **49**, 1970 Anm.; *Helv. chim. Acta* **4**, 217.

C. **1909** II, 775). Verhalten von Acenaphthenchinon gegen Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak: RECCHI, *G.* **32** II, 368. Durch Kochen von Acenaphthenchinon mit Harnstoff und Natriumacetat in alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO}{CO}$; aus Acenaphthenchinon und Harnstoff bei 270° wurde die Verbindung der nebenstehenden Formel erhalten (AMPOLA, RE., *R. A. L.* [5] **8** I, 216). Acenaphthenchinon kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von wäßr. Kalilauge zu der Verbindung $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\ \ CO_2\cdot C_2H_5}{C : C\cdot CO\cdot CH_3}$ (Syst. No. 1323) (RE., *G.* **32** II, 365). Aus 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Acenaphthenchinon erhält man mit überschüssigem Ammoniak die Verbindung

$C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 1362) (RE.). Kocht man Acenaphthenchinon in Eisessig mit Äthylendiamin, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot CH_2}{C:N\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3488); analog erhält man mit salzsaurem o-Phenylendiamin die Verbindung $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N}{C:N}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 3492) (AMPOLA, RE., *R. A. L.* [5] **8** I, 209). Acenaphthenchinon liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. VI, S. 1056) (ACREE, *Am.* **33**, 188). Gibt mit Indoxyl in sodaalkalischer Lösung (GROB, *B.* **41**, 3332; Basler Chem. Fabr., D. R. P. 206647; *C.* **1909** I, 1210) oder in warmem Eisessig (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 385) Acenaphthen-(1)-indol-(2')-indigo (Formel I). Beim Erwärmen von Acenaphthenchinon in Eisessig mit 3-Oxy-thionaphthen und etwas Salzsäure entsteht Acenaphthen-thionaphthen-indigo (Formel II) (B., F.; vgl. auch Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205377; *C.* **1909** I, 605); derselbe Farbstoff entsteht aus Acenaphthenchinon mit S-Phenyl-thioglykolsäure und Acetanhydrid (GROB, *B.* **41**, 3332) sowie mit S-Phenyl-thioglykolsäure-o-carbonsäure (mit und ohne Kondensationsmittel) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 205377; *C.* **1909** I, 605). Die Lösung von Acenaphthenchinon in $NaHSO_3$-Lösung gibt in Gegenwart von Alkali mit 3-Oxy-thionaphthen und 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) gleichfalls Acenaphthen-thionaphthen-indigo (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 211696; *C.* **1909** II, 398).

I. $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}\!=\!C\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}\rangle C_6H_4$ II. $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}\!=\!C\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}\rangle C_6H_4$

Mikrochemischer Nachweis von Acenaphthenchinon: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1153.

Verbindung $C_{24}H_{12}ON_2 = C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C—O—C}{C:N\ \ N:C}\rangle C_{10}H_6$ (?)[1]. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Acenaphthenchinon mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**. 9). — Rot. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Acenaphthenchinon-schwefligsaures Natrium $C_{12}H_7O_5SNa = O:C_{12}H_6(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Krystalle mit 2 Mol. Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser (GR., GF., *A.* **276**, 7). Wird durch Kochen mit Wasser zum Teil zersetzt (GR., GF.). Ist gegen Alkalien in der Wärme ziemlich beständig (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 211696; *C.* **1909** II, 398).

Acenaphthenchinon-monoxim $C_{12}H_7O_2N = O:C_{12}H_6:N\cdot OH$. *B.* Zu einer siedenden Lösung von 2 g Acenaphthenchinon in 500 ccm 95%igem Alkohol fügt man eine Lösung von 0.8 g salzsaurem Hydroxylamin (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *G.* **33** I, 42). — Prismen. F: 230° (F., P.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Essigester, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (F., P.). — Liefert mit verd. Salzsäure das Chinon zurück (F., P.). Beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff + Essigsäureanhydrid auf 130° (F., P.) oder mit Benzolsulfonsäurechlorid in absol. Pyridin (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4315) entsteht das Imid der Naphthalsäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure blaue Fluorescenz (F., P.).

Acetat $C_{14}H_9O_3N = O:C_{12}H_6:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Monoxims mit Acetylchlorid (F., P., *G.* **33** I, 43). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure blaue Fluorescenz und nach einiger Zeit braunrote Färbung.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen SCHÖNBERG, NEDZATI (*B.* **54**, 238) nach, daß die Verbindung sauerstofffrei ist und die Konstitution $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C—N—C}{C—N—C}\rangle C_{10}H_6$ hat.

Nebenstehende Formel: $C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO}{C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO}$

Acenaphthenchinon-dioxim $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{12}H_6(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acenaphthenchinon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in heißer alkoh. Lösung (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *G.* **33** I, 44; vgl. GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 10). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222° (GR., GF.; F., P.) unter Zersetzung (GR., GF.). Schwer löslich in organischen Mitteln, am besten noch in siedendem Alkohol (GR., GF.; F., P.). Löslich in Alkalien unter Gelbfärbung (F., P.). — Wird durch rauchende Salzsäure nicht angegriffen; Schwefelsäure regeneriert Acenaphthenchinon (F., P.). Beim Kochen mit Eisessig und Zinkpulver entsteht Acenaphthenimin $C_{10}H_6<\overset{CH}{\underset{CH}{|}}>NH$ (F., P.). Beim Kochen mit Amylnitrit entsteht die Verbindung $C_{12}H_6O_2N_2$ (?) (s. u.) (F., P.). Konz. Schwefelsäure ruft Rotfärbung und blaue Fluorescenz hervor (F., P.).

Verbindung $C_{12}H_6O_2N_2$ (?). *B.* Beim Kochen des Dioxims mit Amylnitrit (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *G.* **33** I, 45). — Rotbraune glänzende Masse. Zersetzt sich gegen 90° und schmilzt gegen 140°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol; wird von den Lösungsmitteln zersetzt.

Acenaphthenchinon-monohydrazon $C_{12}H_8ON_2 = O:C_{12}H_6:N\cdot NH_2$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von 4 g Acenaphthenchinon in 100—150 ccm 95%igem Alkohol mit etwa 3,5 g Hydrazinsulfat (F., P., *G.* **33** I, 47). — Gelbe prismatische Krystalle. F: 240—241°. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Gibt mit H_2SO_4 blaue Fluorescenz.

Verbindung $C_{12}H_8ON_2 = C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{C}{|}}>NH$ (C: NH) [1]) s. Syst. No. 3571.

Acenaphthenchinon-monosemicarbazon $C_{13}H_9O_2N_3 = O:C_{12}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim 1-stdg. Kochen von 2 g Acenaphthenchinon in 150—200 ccm 95%igem Alkohol mit 1,2 g salzsaurem Semicarbazid in etwa 30 ccm Wasser (F., P., *G.* **33** I, 46). — Durchscheinende Prismen. F: 192—193°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther. Gibt in geringen Mengen mit konz. Schwefelsäure beim Erhitzen schwach blaue Fluorescenz, bei größeren Mengen Rotfärbung.

Verbindung $C_{12}H_{10}N_4 = C_{10}H_6<$ (C<NH, NH; C<NH, NH) [2]) s. Syst. No. 4025.

Acenaphthenchinon-disemicarbazon $C_{14}H_{12}O_2N_6 = C_{12}H_6(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim 1-stg. Kochen von 3 g Acenaphthenchinon in 500 ccm Alkohol mit 3 g salzsaurem Semicarbazid in 10 ccm Wasser (F., P., *G.* **33** I, 47). — Kryställchen. F: 271°. Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Äther. — Geringe Mengen der Substanz geben mit konz. Schwefelsäure blaue Fluorescenz, größere Mengen Purpurfärbung, die auf Zusatz von Wasser in Gelb bezw. Grün übergeht.

5-Brom-acenaphthenchinon $C_{12}H_5O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 5-Brom-acenaphthen mit Natriumdichromat in Eisessig, neben Bromnaphthalsäureanhydrid (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 87). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (GR., GUI.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (GR., GUI.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak die Verbindung $C_{24}H_{10}ON_2Br_2$ (?) (GR., GUI.). Mit konz. Kalilauge bei 150° entsteht (nicht rein erhaltene) Oxynaphthaldehydsäure, welche mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5<\overset{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 2534) liefert (GR., GUI.). Bromacenaphthenchinon gibt mit S-Phenyl-thioglykolsäure-o-carbonsäure oder mit 3-Oxy-thionaphthen rote Küpenfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 212870; *C.* **1909** II, 775).

OC—CO (Formel) Br

Verbindung $C_{24}H_{10}ON_2Br_2$ (?) $= C_{10}H_5Br<\overset{C\text{———}O\text{———}C}{\underset{C=N\quad N=C}{|\qquad\qquad|}}>C_{10}H_5Br$ (?) [3]). *B.* Man erhitzt 5-Brom-acenaphthenchinon mit konz. Ammoniak auf 100° (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 88). — Rotes Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich.

5-Brom-acenaphthenchinon-dioxim $C_{12}H_7O_2N_2Br = C_{12}H_5Br(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus dem Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (GR., GUI.).

---

[1]) Vgl. die Anm. auf S. 744.
[2]) Vgl. die Anm. auf S. 744.
[3]) Vgl. die Anm. zu der Verbindung $C_{24}H_{12}ON_2$ S. 745.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$.

1. ***„Fluorenchinon“*** $C_{13}H_8O_2$ s. Bd. V, S. 627.
2. ***„γ-Methylendiphenylenchinon“*** $C_{13}H_8O_2$ s. Bd. V, S. 629.
3. ***„δ-Methylendiphenylenchinon“*** $C_{13}H_8O_2$ s. Bd. V, S. 629.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***α.α'-Dioxo-dibenzyl, α.β-Dioxo-α.β-diphenyl-äthan, Diphenyldiketon, Dibenzoyl, Benzil*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Bildung.

Beim Kochen von Desoxybenzoin mit Anilin unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft (WACHTER, *B.* **25**, 1732). Aus ms-Brom-desoxybenzoin beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Silbernitrat (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **155**, 69). Aus ms-ms-Dibrom-desoxybenzoin beim Erhitzen mit Wasser auf 160° (LIM., SCHW., *A.* **155**, 71) oder beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Silbernitrat (ZININ, *A.* **126**, 221; LIM., SCHW., *A.* **155**, 70). Aus Benzoin bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2923), beim Überleiten über erhitztes Bleioxyd (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 502), beim Erhitzen in Gegenwart von Platin oder Palladium (KNOEVENAGEL, TOMASZEWSKI, *B.* **36**, 2830), bei 8-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 100° (in geringer Menge) (SUDBOROUGH, *Soc.* **71**, 220), bei der Einw. von konz. oder rauchender Schwefelsäure (ZININ, *J.* **1880**, 613), bei der Oxydation mit Chlor (LAURENT, *A. ch.* [2] **59**, 402; *A.* **17**, 91), mit Brom in Eisessig (BILTZ, *B.* **41**, 1762), mit konz. Salpetersäure (ZININ, *A.* **34**, 188), bei der elektrolytischen Oxydation des Benzoins in alkoholisch-salzsaurer Lösung (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 897) oder in Aceton bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure (LAW, *Soc.* **89**, 1440). Aus „Isobenzil“ $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5){:}C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 901) durch konz. Salpetersäure, neben Benzoesäure (KLINGER, *B.* **19**, 1863), durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 160°, neben Benzoesäure (KL., STANDTKE, *B.* **24**, 1268), durch Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff, neben Benzoylbromid (KL., *B.* **16**, 996). Beim Erhitzen von Tolantetrachlorid (Bd. V, S. 601) mit konz. Schwefelsäure auf 165° oder mit Eisessig auf 230—250° (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* **12**, 1975). Beim Erhitzen von α-Stilbenbromid (Bd. V, S. 602) mit Wasser auf 150° (LIM., SCHW., *A.* **145**, 338). Beim andauernden Erhitzen von α- und β-Tolandibromid (Bd. V, S. 635 bezw. 636) mit Wasser auf 200° (LIM., SCHW., *B.* **4**, 380). — Neben „Isobenzil“ bei der Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther (KLINGER, *B.* **16**, 995). Bei der Einw. von Natrium auf Benzoesäureäthylester in absol. Äther bildet sich „Benzilnatrium“ (NEF, *A.* **308**, 292), welches durch Wasser (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 24) oder verd. Schwefelsäure (NEF) in Benzil und Benzoin zerlegt wird.

Darstellung.

Man erhitzt 1 Tl. Benzoin mit 2 Tln. konz. Salpetersäure 1½—2 Stdn. auf dem Wasserbade, versetzt nach beendeter Oxydation mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Alkohol um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 287).

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Äther). Trigonal trapezoedrisch (MARTIN, *Z. Kr.* **21**, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 200). F: 95° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **145**, 338), 94,94° (BOGOJAWLENSKI, *C.* **1905** II, 946). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 346—348° (korr.) (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 501). Kp_{12}: 188° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326). Siedet im Vakuum des Kathodenlichtes bei 104—105° (KR., WEI.). D^{15}: 1,23 (DES CLOIZEAUX, *C. r.* **68**, 309). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (LAURENT) und Äther (ZININ, *A.* **34**, 188). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **65**, 48. Molekulare Gefrierpunktsdepression: 105 (AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 313). Krystallisationsgeschwindigkeit: BOG., Ж. **30**, 1043; *Ph. Ch.* **27**, 588; PADOA, GALEATI, *R. A. L.* [5] **13** II, 109; *G.* **35** I, 185. Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische von Benzil mit Azobenzol: BOG., SSACHAROW, *C.* **1907** I, 1719. Erstarrungspunkte der Gemische von Benzil und Benzoin: VANSTONE, *Soc.* **95**, 600. Mol.-Refraktion in Benzol: ANDERLINI, *G.* **25** II, 140. Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 505. Fluorescenz infolge von Absorption: STARK, STEUBING, *C.* **1908** II, 1800. Latente Schmelzwärme, spezifische Wärme: BOG., *C.* **1905** II, 946. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1632,1 Cal. (LANDRIEU, *C. r.* **142**, 581).

Chemisches Verhalten.

Bleibt eine äther. Benzillösung an der Sonne stehen, so scheidet sich Benzilbenzoin $2C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (s. bei Benzoin, Syst. No. 752) aus, während die Lösung Benzoesäure, Benzilsäure und viel Acetaldehyd enthält (KLINGER, *B.* **19**, 1865). Beim Belichten einer alkoh. Benzillösung wird gleichfalls zuerst Benzilbenzoin gebildet; setzt man das Belichten längere Zeit fort, so entstehen außerdem Benzoin, Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzoesäureäthylester neben viel Harz (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 1579; *R. A. L.* [5] **12** I, 239). Diese Veränderungen des Benzils werden durch blaue Lichtstrahlen hervorgerufen (CI., SI., *B.* **35**, 3596; *R. A. L.* [5] **11** II, 148). Bei langer Belichtung von Benzil in Gegenwart von Paraldehyd entsteht Desoxybenzoin (CI., SI., *B.* **36**, 1580; *R. A. L.* [5] **12** I, 240). Benzil geht in Gegenwart von Benzaldehyd oder Salicylaldehyd im direkten Sonnenlicht in Benzilbenzoin über (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 383). Beim Erhitzen von Benzil mit Wasser auf 200° (JENA, *A.* **155**, 78) oder mit alkoh. Kalilauge auf 100° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **2**, 135) entsteht Benzilsäure. Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. SCHROETER, *B.* **42**, 2344. Durch Oxydationsmittel wird Benzil in Benzoesäure übergeführt, so durch H_2O_2 in schwefelsaurer (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 229) oder in essigsaurer Lösung (HOLLEMAN, *R.* **23**, 170), durch elektrolytische Oxydation in Aceton-, Essigsäure- oder Pyridinlösung (LAW, *Soc.* **89**, 1442), durch elektrolytische Oxydation in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 905), durch Kochen mit Dichromat und Schwefelsäure (ZINCKE, *B.* **4**, 839). Benzil wird in Gegenwart von Nickel durch überschüssigen Wasserstoff bei 220—230° glatt zu Dibenzyl reduziert (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **145**, 1126; *A. ch.* [8] **16**, 85). Durch elektrolytische Reduktion von Benzil in alkoholisch-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung entsteht Benzoin (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 908). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Natronlauge erhält man Benzoinpinakon (Bd. VI, S. 1183), $\alpha.\beta.\delta$-Trioxy-$\alpha.\beta.\gamma.\delta$-tetraphenyl-butan (?) (Bd. VI, S. 1150) (KAUFFMANN, *Z. El. Ch.* **4**, 462). Zur elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung vgl. LAW, *Soc.* **89**, 1527. Beim Erhitzen von Benzil mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1003) (FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 260). Bei kurzem Kochen von Benzil mit höchst konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Desoxybenzoin (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 770). Beim Erhitzen von Benzil mit alkoh. Kaliumsulfhydrat im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen Desoxybenzoin und Benzoin (JENA, *A.* **155**, 87). Schwefelammonium erzeugt Desoxybenzoin (ZININ, *J. pr.* [1] **33**, 35). Benzil wird durch hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$ zu Benzoin reduziert (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3564). Auch durch Kochen von Benzil mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol wird Benzoin gebildet (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Beim Kochen einer Lösung von Benzil in Essigsäure mit Eisen oder beim Behandeln einer warmen alkoh. Benzillösung mit Zink und Salzsäure wird ebenfalls Benzoin gebildet (ZININ, *A.* **119**, 177). Durch Reduktion von Benzil mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure werden die beiden stereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Diacetoxy-stilbene (Bd. VI, S. 1026) gebildet (THIELE, *A.* **306**, 143).

Benzil bleibt bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure unverändert (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 164). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Chlorobenzil (S. 436) (ZININ, *A.* **119**, 177). Brom in CS_2 in Gegenwart von Phosphor bewirkt keine Veränderung (ZININ, *A.* **126**, 222). Durch Einw. von Natrium auf das in absol. Äther gelöste Benzil entsteht als tief violettes Pulver „Benzilnatrium", welches durch Wasser (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 23) oder verd. Schwefelsäure (NEF, *A.* **308**, 287) in gleiche Teile Benzil und Benzoin zerlegt wird. Mit Essigsäureanhydrid liefert „Benzilnatrium" die β-Form des $\alpha.\alpha'$-Diacetoxy-stilbens (Bd. VI, S. 1026); Benzoylchlorid in der Kälte sowie Benzoesäureanhydrid reagieren mit „Benzilnatrium" unter Bildung von $\alpha.\alpha'$-Dibenzoyloxy-stilben („Isobenzil", Syst. No. 901) und Benzil (NEF). Benzil wird durch Cyankalium in Gegenwart von starker Sodalösung in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten (JOURDAN, *B.* **16**, 659). Benzil liefert bei der Behandlung mit Kaliumäthylat in einer Wasserstoffatmosphäre Benzilaldol $C_6H_5\cdot C(OH)(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?) (HANTZSCH, GLOWER, *B.* **40**, 1521). Einw. von alkoh. Kali auf Benzil s. S. 751. Benzil zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Benzol und Benzophenon (JENA, *A.* **155**, 87). Beim Überleiten von Benzildampf über erhitztes Bleioxyd entsteht ebenfalls Benzophenon (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 501). Beim Einleiten von NH_3 in die warme alkoh. Lösung von Benzil entstehen Imabenzil (S. 756), Benzilam (2.4.5-Triphenyl-oxazol, Syst. No. 4204) und „Benzilimid" (2-Oxy-2.4.5-triphenyl-oxazolin, Syst. No. 4230) (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 461; vgl. ZININ, *A.* **34**, 190; JAPP, *B.* **16**, 2636; HENIUS, *A.* **228**, 341; JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 473). Erhitzt man Benzil mit alkoh. Ammoniak auf 130°, so entstehen „Benzilimid" und Benzilam und bei langem Erhitzen Lophin (2.4.5-Triphenylglyoxalin, Syst. No. 3492) (HENIUS, *A.* **228**, 342). Bei der Einw. von konz. Ammoniak (30%) auf eine alkoh. Lösung von Benzil bei gewöhnlicher Temperatur entsteht wesentlich Imabenzil (HENIUS, *A.* **228**, 343). Benzil liefert mit der gleichmolekularen Menge Hydroxylamins in alkoh. Lösung ein Gemisch der beiden Monoxime α und β, und zwar entsteht bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin und bei höherer Temperatur vorwiegend das β-Benzilmonoxim,

während die Verwendung von freiem Hydroxylamin und Arbeiten bei niedrigerer Temperatur die Bildung des α-Benzilmonoxims begünstigen (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 540). Läßt man 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in Gegenwart von Salzsäure auf 1 Mol.-Gew. Benzil in methylalkoholischer Lösung und unter Erwärmen einwirken, so entstehen α- und β-Benzildioxim (AU., V., M., *B.* **21**, 792). Beim kurzen Kochen von Benzil mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol entsteht Phenyl-benzoyl-hydrazimethylen $(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CO)C{<}\overset{NH}{\underset{NH}{|}}$ [1]) (Syst. No. 3571), bei längerem Kochen mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Alkohol daneben Diphenyl-bis-hydrazimethylen $\overset{HN}{\underset{HN}{|}}{>}C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5){<}\overset{NH}{\underset{NH}{|}}$ [1]) (Syst. No. 4025) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 176, 183).

Äthylalkohol greift selbst bei 200° Benzil nicht an, aber in Gegenwart von Blausäure erfolgt quantitativ Spaltung in Benzaldehyd und Äthylbenzoat (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 191). Spaltung durch KCN in Gegenwart von Soda s. S. 748. Wenn man Benzil mit Isopropylalkohol in Gegenwart von KOH lange stehen läßt, so wird die Verbindung $C_{31}H_{28}O_4$ (S. 752) gebildet (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **49**, 832). Beim Verschmelzen von Benzil mit Phenol und $SnCl_4$ entsteht das Lacton der 2-Oxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (Syst. No. 2471) und eine Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ (?) (S. 752) (v. LIEBIG, *A.* **360**, 200, 206, 218). Beim Erhitzen von Benzil mit Thiophenol und $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr im Wasserbade entstehen Desoxybenzoin und Diphenyldisulfid (TROEGER, EGGERT, *J. pr.* [2] **53**, 479). Benzil wird beim Erhitzen mit Benzylalkohol über 200° zu Benzoin reduziert, während der Benzylalkohol zu Benzaldehyd oxydiert wird (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1989). — Benzil liefert beim längeren Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Resorcin auf 150—230° ohne Kondensationsmittel oder in Gegenwart von Natriumsulfat oder $ZnCl_2$ die Lactone der 2.4- und der 2.6-Dioxy-triphenyl-methan-α-carbonsäure (Syst. No. 2518), ferner Resorceinbenzein (Syst. No. 2518) und andere Produkte (v. L., *B.* **36**, 3046; *J. pr.* [2] **72**, 105; vgl. auch v. L., HURT, *B.* **36**, 3051; v. L., *J. pr.* [2] **76**, 367). Kondensation mit Resorcin bei Gegenwart von K_2CO_3: v. L., HURT, *B.* **36**, 3051; v. L., *J. pr.* [2] **74**, 345; **76**, 367; *A.* **360**, 173. — Beim Versetzen von Benzil mit überschüssigem, über die Disulfitverbindung gereinigtem Aceton (vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 673 Anm.) und wenig konz. Kalilauge entsteht Acetonbenzil (β-Oxy-α.δ-dioxo-α.β-diphenyl-pentan) (Syst. No. 780) (JAPP, MILLER, *B.* **18**, 179; *Soc.* **47**, 21); nimmt man überschüssige Kalilauge, so resultiert hierbei Anhydroacetonbenzil (1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1)-on-(4); Syst. No. 754) (J., MIL., *B.* **18**, 182; *Soc.* **47**, 27; J., BURTON, *Soc.* **51**, 420; J., LANDER, *Soc.* **71**, 125); bei Anwendung von überschüssigem Benzil erhält man Anhydroacetondibenzil

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH\diagdown \\ \quad | \qquad\qquad {>}CO \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH\diagup\!\!-C(OH)(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 817) (J., MIL., *B.* **18**, 186; *Soc.* **47**, 33; J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1021). Benzil kondensiert sich unter der Einw. von KOH mit äquimolekularen Mengen der Homologen des Acetons wie Methyl-äthyl-keton, Diäthylketon, Äthyl-isopropyl-keton und Mesityloxyd unter Bildung der entsprechenden Homologen des Anhydroacetonbenzils; bei Anwendung unsymmetrischer Ketone erhält man 2 isomere Kondensationsprodukte, z. B. mit Methyl-äthyl-keton α-Methyl-anhydroacetonbenzil [1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)] und β-Methyl-anhydroacetonbenzil [1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)], und zwar wiegt die α-Verbindung bei Anwendung kalter absol.-alkoh. Kalilauge vor, während die Verwendung heißer wäßr. Kalilauge die Bildung der β-Verbindung begünstigt (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 431; J., LANDER, *Soc.* **71**, 123; J., MELDRUM, *Soc.* **79**, 1024; J., KNOX, *Soc.* **87**, 674). Mit Methyl-tert.-butyl-keton gibt Benzil in Gegenwart von Kalilauge β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (S. 821) (J., MAITLAND, *Soc.* **85**, 1502). Wenn man äquimolekulare Mengen von Benzil und Acetophenon mit überschüssiger starker Kalilauge schüttelt, werden β-Oxy-α.δ-dioxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ und etwas cis-α.β-Dibenzoyl-styrol (S. 835) gebildet (JAPP, MILLER, *B.* **18**, 187; *Soc.* **47**, 34); arbeitet man mit alkoholischem, etwas Wasser enthaltender Kalilauge und in der Wärme, so erhält man viel cis-α.β-Dibenzoyl-styrol (J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 672) neben wenig der trans-Form (J., WOOD, *Soc.* **87**, 708). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Benzil 2 Mol.-Gew. Acetophenon in Gegenwart von freiem Alkali oder von Natriumäthylat in alkoh. Lösung einwirken, so entstehen cis-α.β-Dibenzoyl-styrol und β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadien $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}C(C_6H_5)-]_2$ (WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 195; vgl. JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1015). — Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzil mit Formaldehyd und Ammoniak wird 4.5-Diphenyl-glyoxalin gebildet (JAPP, *Soc.* **51**, 559; vgl. PINNER, *B.*

[1]) Entsprechend den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von FORSTER, ZIMMERLI (*Soc.* **97**, 2161), STAUDINGER, KUPFER (*B.* **44**, 2197) und ST., HAMMET (*Helv. chim. Acta* **4**, 217) sind die von CURTIUS als Hydraziverbindungen formulierten Körper als Hydrazone aufzufassen.

35, 4136). Benzil gibt mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in alkoh. Lösung beim Einleiten von Ammoniak 2-Methyl-4.5-diphenyl-glyoxalin (Syst. No. 3488) (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 464). Reagiert in analoger Weise mit Butyraldehyd, Isobutyraldehyd (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1883), Isovaleraldehyd (JAPP, WYNNE), n-Capronaldehyd und Önanthaldehyd (RADZ., *C.* **1909** I, 1883). Beim Einleiten von Ammoniak in eine warme alkoh. Lösung von Benzil und Benzaldehyd wird 2.4.5-Triphenyl-glyoxalin (Lophin) (Syst. No. 3492) gebildet (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1493). Analog verläuft die Reaktion des Benzils mit NH_3 und den Nitrobenzaldehyden (TROEGER, *J. pr.* [2] **64**, 532), Toluylaldehyden (RADZ., *C.* **1909** I, 1884) und mit p-Oxy-benzaldehyd (JAPP, ROBINSON, *B.* **15**, 1269; *Soc.* **41**, 326) unter Bildung substituierter Triphenylglyoxaline. Vanillin und α-Naphthaldehyd liefern beim Erhitzen mit Benzil und Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr ebenfalls die entsprechenden Glyoxaline (RADZ., *C.* **1909** I, 1884). Wenn man Zimtaldehyd und NH_3 in alkoh. Lösung auf Benzil einwirken läßt, so werden $\alpha.\beta$-Di-benzamino-$\alpha.\beta$-distyryl-äthan $[C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)-]_2$ (Syst. No. 1789) und Cinnimabenzil (S. 756) gebildet (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 468). Benzil reagiert mit Glyoxal und NH_3 in Alkohol unter Bildung von Tetraphenylglykosin $\left[\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C-NH\diagdown\\ \quad\;\;\| \qquad\quad\; C-\\ C_6H_5\cdot C\!-\!\!-N\diagup\end{array}\right]_2$ (Syst. No. 4034) (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* **51**, 553). Läßt man 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Benzil in Gegenwart von NH_3 einwirken, so entsteht 2.2'-Dioxy-$\alpha.\alpha'$-dibenzamino-dibenzyl (J., HOOKER, *B.* **17**, 2403; *Soc.* **45**, 673). Mit 2 Mol.-Gew. Furfurol und NH_3 reagiert Benzil in analoger Weise unter Bildung von 2 Isomeren (F: 246° und oberhalb 300°) (J., HOOKER, *B.* **17**, 2410; *Soc.* **45**, 684).

Benzil verbindet sich in siedendem Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Blausäure unter Bildung von Diphenylweinsäuredinitril (ZININ, *A.* **34**, 190). Sättigt man die mit wasserfreier Blausäure versetzte, absol.-alkoh. Lösung von Benzil bei 0° mit HCl, so erhält man 3-Oxo-2.5-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3573) (JAPP, MILLER, *Soc.* **51**, 30; J., KNOX, *Soc.* **87**, 703); bei sehr langem Stehenlassen des Reaktionsgemisches wurde die Verbindung $C_{16}H_{13}O_4N$ (S. 756) erhalten (J., MILLER, *Soc.* **51**, 31). Mit Propionitril kondensiert sich Benzil in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu α-Oxo-$\alpha'.\alpha'$-bis-propionylamino-dibenzyl (S. 756); mit Benzonitril erhält man in Gegenwart von konz. Schwefelsäure α-Oxo-$\alpha'.\alpha'$-dibenzamino-dibenzyl (Syst. No. 916) neben einer Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N$ (Syst. No. 926) (J., TRESIDDER, *B.* **16**, 2652). Benzil liefert mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat Benzoinylmalonsäure-monoäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1459) und Desylenmalonsäure-monoäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1345) (J., DAVIDSON, *Soc.* **67**, 133). Aus Benzil, Acetessigsäureester und Natriumäthylat erhält man das Natriumsalz des Anhydrodibenzilacetessigesters $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-O\cdot CH_2\\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; |\\ C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 2621) (JAPP, LANDER, *Soc.* **69**, 736). Mit Lävulinsäure und alkoh. Kali liefert Benzil zwei Anhydrobenzillävulinsäuren $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!\!=C\diagdown CH_2\cdot CO_2H\\ \qquad\quad\; | \qquad\qquad\quad\; \rangle CO\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\diagup\end{array}$ und $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\!=\!\!=CH\diagdown\\ \qquad\quad\; | \qquad\quad \rangle CO\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH\diagup CH_2\cdot CO_2H\end{array}$ (Syst. No. 1419) (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 146). Beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen Benzil und Acetondicarbonsäure mit wäßr.-alkoh. Kali entsteht 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1) (Anhydroacetonbenzilcarbonsäure, Syst. No. 1419) (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 140).

Beim Erhitzen von Benzil mit Harnstoff im Ölbade auf 220° (ANGELI, *G.* **19**, 563) oder mit Harnstoff und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 170—175° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 132) wird Diphenylacetylendiurein $OC\langle\begin{array}{l}NH-C(C_6H_5)-NH\\ \qquad\quad\; |\\ NH-C(C_6H_5)-NH\end{array}\rangle CO$ gebildet; daneben entstehen 2.4.5-Triphenyl-glyoxalin (Syst. No. 3492), 2.4.5-Triphenyl-oxazol (Syst. No. 4204) und andere Produkte (BILTZ, *B.* **40**, 4814). Bei mehrtägigem Stehen von Benzil in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur mit Harnstoff und Brom erhält man Bis-[4-brom-phenyl]-acetylendiurein (BILTZ, *B.* **41**, 1767). Beim Kochen von Benzil mit Harnstoff und KOH in wäßr.-alkoh. Lösung bildet sich 5.5-Diphenyl-hydantoin neben etwas Diphenyl-acetylendiurein (BILTZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1391). Mit N-Methyl-harnstoff entsteht analog 3-Methyl-5.5-diphenyl-hydantoin (BILTZ, RIMPEL). Die gleiche Verbindung erhält man auch durch direktes Erhitzen von Benzil mit N-Methyl-harnstoff auf 145° (BILTZ, *B.* **41**, 169; BILTZ, RIMPEL). N.N'-Dimethyl-harnstoff gibt mit Benzil beim Erhitzen auf 205° 1.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-hydantoin (BILTZ, *B.* **41**, 170; BILTZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1392). Beim Kochen von Benzil mit N.N'-Dimethyl-harnstoff und KOH in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht 4.5-Dioxy-2-oxo-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-glyoxalintetrahydrid (BITZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1392). Beim Erhitzen von Benzil mit N.N-Dimethyl-harnstoff auf 195° entsteht Diphenylacetylendiurein neben wenig 2.4.5-Triphenyl-oxazol (BILTZ, *B.* **41**, 172). Benzil gibt mit Thioharnstoff beim Kochen in alkoh. Kalilauge 5.5-Diphenyl-thiohydantoin neben geringen Mengen Diphenyl-

acetylendithiodiurein $SC\langle{NH \cdot C(C_6H_5) \cdot NH \atop NH \cdot C(C_6H_5) \cdot NH}\rangle CS$ (BILTZ, *B.* **42**, 1795; vgl. ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 134). Liefert mit N-Methyl-thioharnstoff in siedender alkoh. Kalilauge 3-Methyl-5.5-diphenyl-thiohydantoin, mit N.N'-Dimethyl-thioharnstoff die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot N(CH_3) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot N(CH_3) \end{matrix} \rangle CS$ (BILTZ, *B.* **42**, 1797). Benzil verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Guanidin unter Bildung von Benzil-mono-guanylimid, mit 2 Mol. Guanidin unter Bildung von Benzil-bis-guanylimid (WENSE, *B.* **19**, 762). Bei der Reaktion zwischen äquimolekularen Mengen Benzil, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr-alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Benzil-monosemicarbazon, beim Kochen dagegen 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazindihydrid-(2.3) (Syst. No. 3881) neben etwas Benzil-disemicarbazon (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 244, 250, 252, 256).

Beim Erhitzen von Benzil mit Äthylamin, $ZnCl_2$ und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht 2-Methyl-1-äthyl-4.5-diphenyl-glyoxalin (Syst. No. 3488) (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 43). Beim Erhitzen von Benzil mit überschüssigem Anilin im Druckrohr auf 200° entsteht Benzil-monoanil (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 24; SIEGFELD, *B.* **25**, 2600). Durch längeres Erhitzen von Benzil mit Anilin und Phosphorsäureanhydrid auf 200° wird Benzildianil erhalten (SIEGF.). Beim Erhitzen von Benzil mit Anilin auf 220° bildet sich Benzanilid (SIEGF.). Benzil kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ zu einer Verbindung $C_{30}H_{30}ON_2$ (s. bei Dimethylanilin, Syst. No. 1601) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 948). Beim Erhitzen von Benzil mit Benzylamin und $ZnCl_2$ im Wasserbade entstehen Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) und Benzyllophin (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 35). Durch Kochen von Benzil mit Äthylendiamin in alkoh. Lösung wird 2.3-Diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488) gebildet (MASON, *B.* **20**, 268). Analog verläuft die Reaktion mit Phenyläthylendiamin $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, während mit Diphenyläthylendiamin $[C_6H_5 \cdot CH(NH_2)-]_2$ Tetraphenylpyrazin entsteht (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3173, 3180). Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf Benzil entsteht 2.3-Diphenyl-chinoxalin (Syst. No. 3492) (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **27**, 2181). Mit o-Amino-diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure erhält man 1.2.3-Triphenyl-chinoxaliniumchlorid, das durch Ammoniak in die Pseudobase $C_6H_4\langle{N = C \cdot C_6H_5 \atop N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot OH}\rangle$ (Syst. No. 3492) übergeführt wird (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 1240; vgl. KE., WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128). Benzil liefert beim Zusammenschmelzen mit Dialkyl-m-aminophenolen rote basische Farbstoffe, deren alkoh. Lösung intensiv gelbrot fluoresciert (BAYER & Co., D. R. P. 57151; *Frdl.* **2**, 88, 562). Mit 5.6-Diamino-guajacol reagiert Benzil in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von 6-Oxy-5-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin (FICHTER, SCHWAB, *B.* **39**, 3341). Aus Benzil und β-Benzyl-hydroxylamin entstehen 2.4.5-Triphenyl-oxazol (Benzilam, Syst. No. 4204) (AUWERS, Privatmitteilung) und geringe Mengen N-Benzyl-benzilmonoisoxim (Syst. No. 4282); bei der Einw. von α-Benzyl-hydroxylamin wird β-Benzilmonoxim-benzyläther (S. 759) gebildet (AUWERS, DITTRICH, *B.* **22**, 2006, 2007, 2009). Mit Phenylhydrazin liefert Benzil je nach den Versuchsbedingungen entweder das Monophenylhydrazon (BÜLOW, *A.* **236**, 197; BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 531 Anm. 4) oder das Bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 235° (β-Benzilosazon) (PICKEL, *A.* **232**, 230; PURGOTTI, *G.* **22** II, 611). Kondensation von Benzil mit 2 Mol.-Gew. m-Hydrazino-benzoesäure: BAYER & Co., D. R. P. 54777; *Frdl.* **2**, 480; mit Phenylhydrazin-p-sulfonsäure: MEYER, D. R. P. 45272; *Frdl.* **2**, 477. Bei der Einw. von Benzil auf die aus Äthylenbromid und Magnesium in Äther entstehende Verbindung erfolgt Reduktion des Benzils zu Benzoin bezw. einer Verbindung $C_{28}H_{22}O_4$ (Nadeln; F: 85°) (BISCHOFF, *B.* **38**, 2079). Benzil liefert mit 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid ms-Phenyl-benzoin (ACREE, *B.* **37**, 2759), mit 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot (HO)C(C_6H_5)_2$ (VALEUR, *Bl.* [3] **29**, 685; ACREE, *B.* **37**, 2761). Mit 2 Mol.-Gew. p-Tolylmagnesiumbromid erhält man das analoge Pinakon $[(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)C(OH)-]_2$ (ACREE, *B.* **37**, 2762; *Am.* **33**, 189). Durch Erwärmen von Benzil mit Zinkdiäthyl und darauf folgenden Zusatz von Wasser erhält man Benzoin (DELACRE, *Bull. de l'Acad. Roy. Belg.* [3] **26**, 268; *B.* **27** Ref., 84).

Benzil reagiert mit 2.3-Diamino-chinoxalin in Eisessiglösung unter Bildung der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4033) (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4040).

[Strukturformel: kondensiertes Ringsystem mit vier N, Substituenten $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$]

Analytisches.

Reines Benzil gibt in Alkohol bei Zusatz von etwas Kalilauge in der Kälte keine, beim Kochen eine purpurrote Färbung, die an der Luft beständig ist; die Färbung beruht auf der Bildung von Benzilaldol (?) (S. 752); benzoinhaltiges Benzil liefert schon in der Kälte eine purpurne (violette), beim Schütteln an der Luft verschwindende Färbung (HANTZSCH,

GLOVER, *B.* **40**, 1519; vgl. LAURENT, *A.* **17**, 92; LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* **12**, 1975; BAMBERGER, *B.* **18**, 865; BAM., KRANZFELD, *B.* **18**, 1932; SCHOLL bei BAM., *B.* **32**, 1809). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1153.

Additionelle Verbindungen des Benzils.

$2C_{14}H_{10}O_2 + SnCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Benzol) (K. H. MEYER, *B.* **41**, 2576). — $C_{14}H_{10}O_2 + SnCl_4$. Gelbe Tafeln (aus CS_2). Liefert mit Wasser Benzil zurück (K. H. M.). — $C_{14}H_{10}O_2 + H_2SO_4$. F: 65—70° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 355).

Umwandlungsprodukte des Benzils, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Benzilaldol $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Durch Behandlung von Benzil mit Kaliumäthylat in einer Wasserstoff-Atmosphäre (HANTZSCH, GLOVER, *B.* **40**, 1521). — Gelbes Pulver. F: 65—67°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in allen anderen Mitteln. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Alkali violett; konz. Lösungen zeigen Pleochroismus; sie sind in auffallendem Licht intensiv blau, in durchscheinendem tief granatrot. Kryoskopisches Verhalten: H., G. — Saures Bariumsalz. Indigoblau.

Verbindung $C_{31}H_{28}O_4$. *B.* Man trägt 10 g Benzil in die Lösung von 2 g KOH in 100 ccm Isopropylalkohol ein und läßt bei Luftabschluß einige Monate stehen (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **49**, 832). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nach Erweichen bei 147—148°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ (?). *B.* Aus gleichen Teilen Benzil, Phenol und Zinnchlorid beim Schmelzen, neben anderen Produkten (v. LIEBIG, *A.* **360**, 206, 218). — Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Alkohol). F: 239°. Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol. Die Benzollösung fluoresciert schwach blau. — Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entstehen Trinitroderivate. — $KC_{34}H_{23}O_4 + 6H_2O$ (?). *B.* Aus dem Dikaliumsalz mit CO_2. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2C_{34}H_{22}O_4 + H_2O$ (?). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ (?) mit KOH. Farblose Blättchen (aus Wasser).

Verbindung $C_{36}H_{38}O_4$ (?). *B.* Aus 7 g Dikaliumsalz der Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ (?) beim Erwärmen mit 20 g Wasser, 40 g 33%iger Kalilauge und 20 g Dimethylsulfat (v. L., *A.* **360**, 221). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt bei 187° nach vorhergehendem Sintern. — Konz. Schwefelsäure färbt gelb. Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_5$ (?). *B.* Aus 5 g der Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$ (?) (s. o.) in 220 ccm Eisessig beim Erhitzen mit 50 g Chromsäure und 50 g 50%iger Essigsäure (v. L., *A.* **360**, 221). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°. H_2SO_4 färbt grünlichgelb.

Verbindung $C_{40}H_{28}O_5$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Benzil und Resorcin mit trocknem Natriumsulfat auf 180—220°, neben anderen Produkten (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 142). — Sandiges rotes Pulver. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Verbindung $C_{40}H_{26}O_4$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Benzil und Resorcin mit trocknem Natriumsulfat auf 180—220°, neben anderen Produkten (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 142). — Gelbbraunes oder rötliches Pulver. Löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von 200 g Benzil und 160 g Resorcin mit 200 g K_2CO_3 auf 110—120° und Auslaugen der Schmelze erst mit heißem Wasser, dann mit siedendem Eisessig. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahiert, wobei die Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) ungelöst bleibt (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 379). — Gelbe Nädelchen. Etwas löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, besser in heißem Phenol, Anilin und Pyridin; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. Löst sich in kalter Kalilauge, in Ammoniak und Sodalösung beim Erwärmen nur wenig. Wird mit konz. Schwefelsäure violett. — Bei der trocknen Destillation entsteht Diphenylmethan. — $Na_3C_{78}H_{51}O_{10}$ (?). Dunkelrote Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus wäßr.-alkoh. Natronlauge). Die verd. Lösungen fluorescieren grün. — $K_3C_{78}H_{51}O_{10}$ (?). Dunkelrote Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus wäßr.-alkoh. Kalilauge). Ähnelt dem Natriumsalz. — $C_{78}H_{54}O_{10} + 2HCl + H_2O$ (?). Hellgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). Verliert bei 200° HCl. — $C_{78}H_{54}O_{10} + 2H_2SO_4 + H_2O$ (?). Gelbe Blättchen. F: gegen 260°. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 135—140°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol,

sehr wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. — Verbindung mit Dimethylsulfat $C_{78}H_{54}O_{10} + 2C_2H_6O_4S$ (?). Braungelbes krystallinisches Pulver. — Verbindung mit Acetylchlorid. Gelbes krystallinisches Pulver.

Verbindung $C_{76}H_{54}O_6$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit Zinkstaub und Eisessig (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 383). — Farblose Prismen mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol), Nadeln aus Alkohol oder Aceton; krystallisiert auch aus Alkohol oder Aceton mit dem Lösungsmittel. F: 215—216°. Die farblosen Lösungen fluorescieren blau. Mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure entsteht keine Färbung.

Verbindung $C_{78}H_{48}O_7$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) durch Erhitzen auf 280—320° (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 384). — Dunkelbraune Blättchen (aus Benzol). F: 273°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Chloroform mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in heißer alkoh. Kalilauge, schwer löslich in wäßr. Kalilauge. — Gibt mit Mineralsäuren braunviolette Salze. Mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht die Verbindung $C_{76}H_{48}O_7$ (?) und ihre Acetylverbindungen. Gibt mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{78}H_{60}O_7$ (?). — $C_{78}H_{48}O_7 + 2\,HCl$ (?). Braunviolette Blättchen. — $C_{78}H_{48}O_7 + H_2SO_4$ (?). Braunes krystallinisches Pulver. — $C_{78}H_{48}O_7 + 2\,H_2SO_4$ (?). Braunviolett, krystallinisch.

Verbindung $C_{78}H_{60}O_7$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{48}O_7$ (?) (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 385). — Farblose Nädelchen. F: 213—215° (Rotfärbung).

Verbindung $C_{76}H_{52}O_9$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit heißer alkoh. Kalilauge (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 385). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Alkohol, Aceton usw. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{76}H_{52}O_9 + 3\,HCl$ (?). Braungelbe Nadeln mit grünlichblauem Oberflächenschimmer. — $C_{76}H_{52}O_9 + 1^1/_2\,H_2SO_4$ (?). Goldgelbe, grünlichblau schimmernde Blättchen. — $C_{76}H_{52}O_9 + 1^1/_2\,H_3PO_4$ (?). Braungelbe krystallinische Körner. — Verbindung mit Acetylchlorid $C_{76}H_{52}O_9 + C_2H_3OCl$ (?). Gelbes Krystallpulver.

Verbindung $C_{76}H_{54}O_{10}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit heißer alkoh. Kalilauge (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 386). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 151° (nach vorherigem Sintern). Löslich in Äther.

Verbindung $C_{76}H_{48}O_7$ (?). *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) in siedendem Alkohol mit HCl (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 387). — Scharlachrote Blättchen (aus heißem Benzol), rote Nadeln (aus Chloroform). F: 274°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Benzol, leicht in kaltem Chloroform; die Lösung in Chloroform fluoresciert grün. Löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt mit Mineralsäuren violette Salze. — $C_{76}H_{48}O_7 + 2\,HCl$ (?). Violettglänzende Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist dunkelrot, im auffallenden Licht dunkelstahlblau. HCl entweicht gegen 200°. — $C_{76}H_{48}O_7 + H_2SO_4$ (?). Violettblaue Nadeln. — $C_{76}H_{48}O_7 + {}^1/_2\,H_3PO_4$ (?). Violettblaue Nädelchen. — Verbindung mit Dimethylsulfat $C_{76}H_{48}O_7 + C_2H_6O_4S$ (?). Violette Nädelchen. — Verbindung mit Acetylchlorid $C_{76}H_{48}O_7 + 2\,C_2H_3OCl$ (?). Blauschwarzes Pulver.

Verbindung $C_{76}H_{56}O_7$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{48}O_7$ (?) (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 388). — Farblose Nadeln. F: 210—211°. Die Lösungen fluorescieren schwach blau.

Verbindung $C_{78}H_{54}O_{22}S_4$ (?) = $C_{78}H_{50}O_{10}(SO_3H)_4$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 389). — Dunkelrote Blättchen. F: über 330°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, schwer in Eisessig, sehr wenig in Äther, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol. Die rote wäßr. Lösung wird mit KOH dunkelrot und schwach grün fluorescierend; gibt mit $FeCl_3$ Dunkelfärbung.

Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 390). — Farblose Blättchen (aus Äther). — Verbindung mit Benzol $C_{80}H_{58}O_{12} + C_6H_6$ (?). Stäbchen. Sintert gegen 130°, schäumt bei 140—143° auf, erstarrt wieder und schmilzt bei 205° bis 206°. — Verbindung mit Essigester $C_{80}H_{58}O_{12} + C_4H_8O_2$ (?). Blättchen. Zersetzt sich über 140° unter Abspaltung von Essigester und Wasser; schmilzt dann bei 205—206°.

α-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?) (s. o.) mit siedendem Äther (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 393). — Blättchen. Schmilzt gegen 150°, erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 205—206°.

β-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?). *B.* Die Acetonverbindung entsteht aus der Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?) (s. o.) mit siedendem Aceton (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 395). — F: 208°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die γ-Verbindung (S. 754) über. — Verbindung mit Benzol $C_{80}H_{56}O_{11} + 3\,C_6H_6$ (?). Weiße Stäbchen oder Platten. Verliert auf dem Wasserbad 2 Mol. Benzol; das dritte Mol. Benzol ist selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° bis 130° nur zum Teil abspaltbar. Sintert gegen 150°, schmilzt bei 208—209°. — Verbindung

mit Aceton $C_{80}H_{56}O_{11} + C_3H_6O$ (?). Rhomboeder. Verliert das Aceton auf dem Wasserbad. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 140°, bei langsamem Erhitzen bei 208°.

γ-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?). *B.* Die Alkoholverbindung entsteht aus der Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?) (S. 753) mit Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 396). — Schwach gelbliches Pulver. Sintert gegen 120° und schmilzt zwischen 120—130°. — Verbindung mit Methylalkohol $C_{80}H_{54}O_{10} + CH_4O$ (?). Blättchen. Schmilzt gegen 210° nach vorherigem Sintern und Schäumen. — Verbindung mit Alkohol $C_{80}H_{54}O_{10} + C_2H_6O$ (?). Nädelchen oder Blättchen. Sintert gegen 180° und schmilzt bei 180—182°. — Verbindung mit Aceton $C_{80}H_{56}O_{11} + C_3H_6O$ (?). Weiße Nädelchen oder Blättchen. Schmilzt zwischen 180—190°. — Verbindung mit Essigester $C_{80}H_{54}O_{10} + C_4H_8O_2$ (?). 12-seitige Doppelpyramiden. Verliert den Essigester gegen 190° und schmilzt bei 190—191°.

δ-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?). *B.* Aus der α-, β- oder γ-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?) mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 400). — Farblose Nadeln mit 2 Mol. Alkohol. Schmilzt zwischen 180—190° unter Aufschäumen.

Verbindung $C_{76}H_{50}O_8$ (?). *B.* Entsteht aus der α-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?) (S. 753) durch Verseifung (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 389). — Dunkelrotes Pulver. Sintert gegen 160° und schmilzt gegen 200°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Äther; unlöslich in Soda und KOH. Wird mit konz. Salzsäure und Schwefelsäure violett.

Verbindung $C_{84}H_{58}O_{11}$ (?). *B.* Aus der α-, β- oder γ-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?) (S. 753 und o.) oder der Verbindung $C_{78}H_{48}O_7$ (?) (S. 753) oder der Verbindung $C_{76}H_{48}O_7$ (?) (S. 753) mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 399). — Blauschwarzes Pulver. F: gegen 200°. Tiefblau löslich, besonders in Benzol.

Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?). *B.* Aus den Verbindungen $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?) mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 400). — Weiße Nädelchen. F: 222—224°.

Verbindung $C_{80}H_{52}O_9$ (?). *B.* Aus der δ-Verbindung $C_{80}H_{56}O_{11}$ (?) (s. o.) mit siedendem Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 401). — Farblos. Enthält 2 Mol. Alkohol. Schmilzt zwischen 180—190°.

Verbindung $C_{84}H_{62}O_{14}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4, neben anderen Produkten (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 401). — Weiße Warzen (aus Äther-Petroläther). Sintert bei 115° und schmilzt dann; wird zähflüssig und schmilzt zum zweiten Male bei 190°.

Verbindung $C_{84}H_{60}O_{13}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{84}H_{62}O_{14}$ (?) (s. o.) mit Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 402). — Gelblichweißes Pulver (aus Benzin oder Alkohol). Wird mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure braunviolett.

Verbindung $C_{86}H_{60}O_{13}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit siedendem Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 402). — Gelbe Blättchen. F: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton; ziemlich leicht in heißem Chloroform; die gelben Lösungen fluorescieren grün. Unlöslich in wäßr. Kalilauge. — $C_{86}H_{60}O_{13} + 3HCl$ (?). Gelbe Nadeln oder bräunliche Blättchen. — $C_{86}H_{60}O_{13} + 2^1/_2 H_2SO_4$ (?). Braungelbe rechteckige Stäbchen.

Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?). *B.* Durch Verseifung der Verbindung $C_{86}H_{60}O_{13}$ (?) (s. o.) (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 385). — Gelbe Blättchen (aus viel Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Benzol.

Verbindung $C_{86}H_{62}O_{14}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit siedendem Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 404). — Braunes Pulver (aus Alkohol-Äther).

Verbindung $C_{88}H_{64}O_{15}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) mit siedendem Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 405). — Weiße Krystalle (aus Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol. Sintert bei 115° unter Schäumen, entwickelt oberhalb 160° nochmals Gas. Wird mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure braunviolett.

Verbindung $C_{92}H_{72}O_{15}$ (?). *B.* Durch Acetylierung der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{10}$ (?) (S. 752) bei Gegenwart von Zinkstaub (v. L., *J. pr.* [2] **74**, 406). — Farblose Krystalle (aus Benzol-Alkohol). F: 174°. — Lagert sich mit Alkohol in ein Isomeres um, welches nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 120—125° schmilzt.

Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Benzil, Resorcin und Kaliumcarbonat, neben anderen Produkten (v. LIEBIG, *A.* **360**, 183, 189). — Braunrotes körniges Pulver (aus Toluol). F: 250—260°. Frisch gefällt leicht löslich in Alkohol, sonst ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, leicht in Chloroform. Die Lösungen sind rot und fluorescieren grün. Schwer löslich in Soda und NH_3, löslich in Ätzalkalien. — $C_{78}H_{54}O_{12} + HCl$ (?). Braunschwarzes Pulver.

Verbindung $C_{78}H_{56}O_{13}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (s. o.) beim Kochen mit alkoh. Kali (v. L., *A.* **360**, 190). — Braunrotes Pulver (aus Alkohol). Bildet mit Alkalicarbonaten Alkalisalze.

Verbindung $C_{82}H_{58}O_{14}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (v. L., *A.* **360**, 191). — Farblose oder schwach gelbliche Körner. F: gegen 140°.

Verbindung $C_{84}H_{60}O_{15}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. L., *A.* **360**, 193). — Gelbbraunes Pulver. Schmilzt gegen 210°. Unlöslich in Äther, löslich in kaltem Benzol. Fluoresciert in neutraler Lösung nicht.

Verbindung $C_{86}H_{62}O_{16}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. L., *A.* **360**, 194). — Farbloses oder schwach gelbes Pulver (aus Alkohol). F: gegen 190°.

Verbindung $C_{88}H_{64}O_{17}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (v. L., *A.* **360**, 192). — Blaurotes körniges Pulver (aus Alkohol). Sintert bei 170—180° und schmilzt dann langsam. Löslich in Alkohol und Benzol mit tiefroter Farbe und dunkelroter Fluorescenz. Die alkoh. Lösung fluoresciert nach Zusatz von NH_3 grün. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

Verbindung $C_{92}H_{70}O_{20}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (v. L., *A.* **360**, 193). — Dunkelrotes körniges Pulver (aus Alkohol). F: über 300°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform. Unlöslich in Soda und Ammoniak, löslich in Ätzalkalien. Farbe und Fluorescenz wie bei der Verbindung $C_{88}H_{64}O_{17}$ (?) (s. o.).

Verbindung $C_{90}H_{62}O_{16}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{54}O_{12}$ (?) (S. 754) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (v. L., *A.* **360**, 194). — Körniges weißes Pulver (aus Aceton + Alkohol). F: gegen 240°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Essigester, Aceton.

Verbindung $C_{78}H_{56}O_{13}$ (?). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Benzil, Resorcin und K_2CO_3, neben anderen Produkten (v. L., *A.* **360**, 194). — Rotbraunes Pulver (aus Alkohol). Unlöslich in Benzol, ziemlich löslich in Äther, Alkohol, leicht in Chloroform mit roter Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in NH_3 und Carbonaten, löslich in Ätzalkalien.

Verbindung $C_{82}H_{60}O_{15}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{56}O_{13}$ (?) (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (v. L., *A.* **360**, 195). — Farbloses körniges Pulver. F: gegen 180°.

Verbindung $C_{88}H_{64}O_{17}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{78}H_{56}O_{13}$ (?) (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (v. L., *A.* **360**, 195). — Braunes Pulver. Schmilzt zwischen 180—190°. Löslich in Benzol und Alkohol mit roter Farbe ohne Fluorescenz.

Verbindung $C_{80}H_{56}O_{15}$ (?). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Benzil, Resorcin und K_2CO_3, neben anderen Produkten (v. L., *A.* **360**, 195). — Fast schwarzes Pulver mit grünem Glanze. Sehr wenig löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol mit dunkelroter Farbe und starker grüner Fluorescenz. Leicht löslich in Alkalien.

Verbindung $C_{86}H_{60}O_{17}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{80}H_{56}O_{15}$ (?) (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. L., *A.* **360**, 196). — Braunrotes Pulver (aus Alkohol). Löslich in Benzol mit roter Farbe ohne Fluorescenz.

Verbindung $C_{88}H_{60}O_{17}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{80}H_{56}O_{15}$ (?) (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. L., *A.* **360**, 196). — Gelbliches bis orangefarbiges körniges Pulver. Enthält 2 Mol. Alkohol. Sintert und schmilzt zwischen 118° und 125°.

Verbindung $C_{90}H_{66}O_{20}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{80}H_{56}O_{15}$ (?) (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (v. L., *A.* **360**, 196). — Rotbraunes Pulver. Enthält 2 Mol. Wasser. F: gegen 210°. Die Lösung in Benzol fluoresciert lebhaft rot.

Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?). *B.* Beim Zusammenschmelzen von Benzil, Resorcin und K_2CO_3, neben anderen Produkten (v. L., *A.* **360**, 197). — Rotes Pulver (aus Alkohol oder Aceton + Eisessig). Sintert gegen 140°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unlöslich in Carbonaten und NH_3; löslich in heißen Alkalien mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

Verbindung $C_{76}H_{50}O_8$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?) (s. o.) beim Erhitzen auf 200—220° (v. L., *A.* **360**, 198). — Rotes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 180° bis 190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{76}H_{54}O_8$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?) (s. o.) beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (v. L., *A.* **360**, 199). — Weißes körniges Pulver (aus Alkohol). F: 164—165°.

Verbindung $C_{80}H_{58}O_{12}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (v. L., *A.* **360**, 197). — Körniges weißes Pulver. Sintert gegen 130°.

Verbindung $C_{84}H_{64}O_{15}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?) (S. 755) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. L., *A.* **360**, 198). — Körniges weißes Pulver. F: gegen 125°.

Verbindung $C_{86}H_{64}O_{15}$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{76}H_{56}O_{11}$ (?) (S. 755) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (v. L., *A.* **360**' 198). — Rotbraunes Pulver. F: gegen 220°. Löslich in Benzol mit roter Farbe ohne Fluorescenz.

Imabenzil $C_{35}H_{28}O_3N_2$. Zur Zusammensetzung vgl. JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 474. Konstitution vielleicht nach nebenst. Formel (PINNER, *B.* **35**, 4139). — *B.* Entsteht neben wenig „Benzilimid" (2-Oxy-2.4.5-triphenyl-oxazolin) und Benzilam (2.4.5-Triphenyl-oxazol) beim Stehen einer alkoh. Benzil-Lösung mit überschüssigem 30%igen Ammoniak (ZINCKE, *B.* **16**, 891; HENIUS, *A.* **228**, 343) oder beim Einleiten von NH_3 in eine warme alkoh. Benzil-Lösung (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 461; HENIUS, *A.* **228**, 342; JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 474). — *Darst.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Benzil unter Kühlung (PINNER, *B.* **35**, 4138). — Prismen (aus Methylalkohol). Rhombisch (FLETCHER, *Soc.* **49**, 476). F: 194° (J., W.), 195° (P.). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (L.), leicht löslich unter Zersetzung in heißer Essigsäure (H.). — Zerfällt beim Schmelzen in Benzaldehyd, „Benzilimid" und Benzilam (H.). Imabenzil liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzaldehyd, Benzoesäure und „Benzilimid" (H.). Beim Kochen mit Alkohol oder beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° entstehen „Benzilimid" Benzilam und Benzil (H.). Auch bei der Einw. von alkoh. Kali auf Imabenzil werden „Benzilimid", Benzilam und Benzil gebildet (L.; H.). Bei längerem Kochen mit viel Essigsäureanhydrid wird Benzil zurückgebildet (H.). Kalte konz. Schwefelsäure bewirkt Spaltung in NH_3, Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzilam, während beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. Säure + 2 Tle. Wasser) NH_3, Benzil und „Benzilimid" entstehen (J., W.; vgl. L.; H.). Beim Lösen in kalter Salpetersäure (D: 1,48) entstehen zwei Nitroderivate, von denen das eine bei 275—280° schmilzt (H.).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}NH\diagdown \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\; C(OH)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C\text{———}N\diagup \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Cinnimabenzil $C_{37}H_{30}O_3N_2$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzil und Zimtaldehyd mit NH_3, neben *α.β*-Dibenzamino-*α.β*-distyryl-äthan (Syst. No. 1789) (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 468, 470). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol. — Zerfällt beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali in der Kälte in Benzoesäure und Cinnidimabenzil. Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in „Benzilimid", Benzoesäure, Zimtaldehyd und NH_3 gespalten.

Cinnidimabenzil $C_{30}H_{26}O_2N_2$. *B.* Beim Behandeln von Cinnimabenzil mit 10%iger methylalkoh. Kalilauge in der Kälte (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 471). — Krystallpulver. F: 283°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Phenol.

Verbindung $C_{16}H_{13}O_4N$, vielleicht $C_6H_5\cdot C(OH)(CN)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in Alkohol mit überschüssiger wasserfreier Blausäure, sättigt das Gemisch mit Chlorwasserstoff und läßt sehr lange stehen (JAPP, MILLER, *Soc.* **51**, 31). — Prismen (aus Wasser), F: 196°. Löslich in Soda.

Funktionelle Derivate des Benzils.

α-Oxo-α'-guanylimino-dibenzyl, Benzil-mono-guanylimid $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzil und 1 Mol.-Gew. Guanidincarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung (WENSE, *B.* **19**, 762). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 43). Ziemlich löslich in heißem Alkohol (M.), unlöslich in Wasser (W.).

α-Oxo-α'.α'-bis-propionylamino-dibenzyl $C_{20}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 Mol.-Gew. Propionitril in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Benzil und der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure (JAPP, TRESIDDER, *B.* **16**, 2652). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 708 Anm.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in NH_3, Propionsäure und Benzil (JAPP, T.).

α.α'-Bis-guanylimino-dibenzyl, Benzil-bis-guanylimid $C_{16}H_{16}N_6 = C_6H_5\cdot C[:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot C[:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und 2 Mol.-Gew. Guanidin in der Wärme (WENSE, *B.* **19**, 763). — Krystallkörner (aus Wasser). — Reagiert alkalisch. Zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{16}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Würfel oder Blätter.

Benzilmonoxime $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) *α-Benzilmonoxim* $C_{14}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot N \end{matrix}$. Konfiguration: BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 4; WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4296[1]). — *B.* Neben β-Benzil-monoxim aus Benzil und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung beim Stehen (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 503; AUWERS, V. M., *B.* **22**, 540; AU., SIEGFELD, *B.* **26**, 792 Anm.). Aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und salpetriger Säure oder Amylnitrit (V. M., OELKERS, *B.* **21**, 1303). Aus Isonitrosoacetophenon (S. 671—672) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (BORSCHE, *B.* **40**, 743). — *Darst.* Man gibt zu 7 g gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin 50 ccm trocknes Pyridin, versetzt mit 5 g gepulvertem NaOH, filtriert, fügt eine Lösung von 20 g Benzil in 50 ccm Pyridin und einen Tropfen 50%iger Kalilauge hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, verdünnt dann mit viel Wasser und neutralisiert nahezu mit verd. Essigsäure (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 431). Man rührt das feinst gepulverte Benzil mit Alkohol zu einem dünnen Brei an, gibt eine konz. wäßr. Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins hinzu und läßt unter Kühlung mit Eis eine konz. Lösung von 3 Mol.-Gew. Alkalilauge hinzutropfen. Sobald eine Probe mit Wasser fast völlig in Lösung geht, verdünnt man, fällt das Filtrat mit Säure und krystallisiert 1—2 mal aus verd. Alkohol um (AU., SIE.).

Blättchen (aus 30%igem Alkohol, Benzol oder Methylalkohol). F: 137—138° (AU., V. M.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und $CHCl_3$, weniger in CS_2 und Benzol, sehr wenig in Ligroin (AU., V. M.). Kryoskopisches Verhalten in Benzollösung: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 700. Mol.-Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. — Salzbildung mit trocknem NH_3: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 262. Leicht löslich in verdünnten, unlöslich in konz. Alkalien (AU., V. M.). Die Lösung in 10%iger Kalilauge ist tief orange (F., D.). In der alkal. Lösung erzeugt $FeSO_4$ einen blauen Niederschlag (WHITELEY, *Soc.* **83**, 44). Bildet mit Eisensalzen blaue, mit Palladiumsalzen grünlichgelbe, mit Kobalt- und Kupfersalzen braune Komplexverbindungen (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1684). Färbt daher Metallbeizen an, z. B. Kobaltbeize orangegelb (WERNER, *B.* **41**, 1068).

α-Benzilmonoxim zerfällt oberhalb 200° in Benzoesäure und Benzonitril (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 6). Geht bei 2-stdg. Erhitzen auf die Schmelztemperatur (BE., KÖ.), bei längerem Erhitzen mit absol. Alkohol auf 100° (AU., V. M.), beim Stehen der mit HCl gesättigten Lösung in Eisessig-Essigsäureanhydrid (AU., V. M.), sowie beim Stehen mit kalter konz. Salzsäure (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 281) in das β-Monoxim über. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (AU., V. M.) oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (Bo.) in Benzil zurückverwandelt. Wird bei der Behandlung mit PCl_5 in Äther bei niedriger Temperatur in N-Benzoyl-benzimidchlorid (Syst. No. 925) übergeführt; nebenbei entsteht ein wenig von der Benzoylverbindung des β-Benzilmonoxims (BECKMANN, SANDEL, *A.* **296**, 280). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf α-Benzilmonoxim in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Essigsäure wurde α-Oxy-α'-amino-dibenzyl (Syst. No. 1859) erhalten (POLONOWSKA, *B.* **21**, 488). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung lieferte α-Benzilmonoxim Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) neben anderen Produkten (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1269). Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht α-Oxo-α'-amino-dibenzyl (Syst. No. 1873) (BRAUN, *B.* **22**, 557). α-Benziloxim liefert mit Stickstofftetroxyd in absol. Äther Benzil und 4-Nitro-benzil, daneben kleine Mengen von Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure (PONZIO, *J. pr.* [2] **62**, 543). Liefert mit Hydroxylamin α-Benzildioxim (AU., V. M.). Läßt sich durch Behandlung mit CH_3I und Natriummethylat in Methylalkohol in den Methyläther (s. u.) verwandeln (DITTRICH, *B.* **23**, 3591). Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. α-Benzilmonoxim liefert mit Benzolsulfonsäurechlorid in trocknem Pyridin Benzonitril, Benzoesäure und die Verbindung $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4304). Verbindet sich in Gegenwart von Essigsäure mit Anilin zu dem Oxim-anil $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (AU., SIEGFELD, *B.* **26**, 794). Verbindet sich mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure bei 30—40° zu dem Oxim-phenylhydrazon (AU., SIE.). Beim Erhitzen von α-Benziloxim mit Phenylhydrazin auf 120° entsteht β-Benzil-bis-phenylhydrazon (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* **22** II, 186). Einw. von Diazomethan: FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 433.

$CoC_{42}H_{30}O_6N_3 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot O]_3Co$. Bräunlichrote Krystalle (TSCHUGAJEW, *J. pr.* [2] **76**, 91).

Methyläther $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzilmonoxim durch Methylierung mit CH_3I in Methylalkohol unter langsamer Zugabe von Natriummethylatlösung (DITTRICH, *B.* **23**, 3591). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 62—63°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Ligroin und Benzol.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichte MEISENHEIMER (*B.* **54**, 3206) eine Arbeit, wonach die Konfigurationsformeln der Benzilmonoxime zu vertauschen sind.

— Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° den Methyläther des β-Benzilmonoxims.

Benzyläther $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Benzilmonoxim und 1 At.-Gew. Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid (AUWERS, DITTRICH, *B.* **22**, 2000). Beim 2-stdg. Digerieren des Benzyläthers des α-Benzilmonoxim-dimethylacetals mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 280). — Prismen (aus Alkohol). F: 94° (A., D.), 94—95° (M., H.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (A., D.). — Verbindet sich nicht mit Salzsäure; bei gelindem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzyljodid gebildet (A., D.). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Einleiten von HCl in seine äther. Lösung in den Benzyläther des β-Benzilmonoxims über (A., D.). Beim Erhitzen mit salzsaurem α-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol auf 130—150° entsteht der indifferente Dibenzyläther des α-Benzildioxims (F: 153—154°) (S. 761) (D., *B.* **23**, 3603).

N-Benzyl-benzilmonoisoxim $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)\langle{}^{O}_{N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4282.

Acetat $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzilmonoxim und Essigsäureanhydrid in der Hitze (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 545). — Prismen (aus Alkohol). F: 61—62°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natronlauge α-Benzilmonoxim zurück.

Succinat $C_{32}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des α-Benziloxims, verteilt in Benzol, und Succinylchlorid unter Kühlung (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 797). — Prismen (aus Essigester oder Chloroform-Ligroin). — F: 164°.

Carbonat $C_{29}H_{20}O_5N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O]_2CO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz des α-Benziloxims und $COCl_2$ in Benzol unter Eiskühlung (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 796). — Nadeln (aus Essigester). F: 122°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

b) ***β-Benzilmonoxim*** $C_{14}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5 \\ N \cdot OH \end{matrix}$. Konfiguration: BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 7; WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4297 [1]). — *B.* aus Benzil s. bei α-Benzilmonoxim. Entsteht aus α-Benzilmonoxim beim 1—2-stdg. Erhitzen auf die Schmelztemperatur (BE., KÖ.), beim Stehen mit kalter konz. Salzsäure (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 280), beim Stehen der mit HCl gesättigten Lösung in Eisessig-Essigsäureanhydrid (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 544) oder beim Erhitzen von α-Benzilmonoxim mit absol. Alkohol auf 100° (AU., V. M., *B.* **22**, 544). Aus dem Dimethylacetal des α-Benzilmonoxims mit kalter konz. Salzsäure (MEI., HEIM). — *Darst.* Man digeriert eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzil in verd. Alkohol mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser ein in Alkalien nahezu völlig lösliches Öl abscheidet, gießt dann in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtriert und säuert das Filtrat an; man läßt das ausgeschiedene Öl erstarren und krystallisiert es aus Benzol um (AU., V. M., *B.* **22**, 542).

Prismen oder Nadeln mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6 aus Benzol; F: 70°; verliert an der Luft rasch das Benzol und schmilzt dann bei 113—114° (AU., V. M., *B.* **22**, 543), bei 105—108° (MEI., HEIM). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (AU., V. M., *B.* **22**, 543). — Kryoskopisches Verhalten in Benzol-Lösung: AU., *Ph. Ch.* **12**, 701. Mol.-Refraktion und Dispersion: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. — Die Lösung in 10%iger Kalilauge ist canariengelb (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 432). Die alkal. Lösung gibt mit $FeSO_4$ keine Färbung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 26). β-Benzilmonoxim bildet keine Komplexverbindungen mit Metallen (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1684). Zieht nicht auf Beizen (WERNER, *B.* **41**, 1068).

β-Benzilmonoxim zerfällt beim Erhitzen in Benzonitril und Benzoesäure (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 14). Diese Produkte entstehen auch bei gleichzeitiger Einw. von Licht und Luft auf β-Benzilmonoxim bei gewöhnlicher Temperatur (FORSTER, DUNN, *Soc.* **95**, 431). β-Benzilmonoxim wird von konz. Salzsäure bei 100° in Benzil und Hydroxylamin gespalten (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 546). Beim kurzen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt Spaltung in Benzoesäure und Sulfanilsäure ein (BE., KÖ.). Behandelt man β-Benzilmonoxim in äther. Lösung mit PCl_5, so entstehen Benzoylameisensäureanilid, Benzoylchlorid und Anilin (BE., KÖ.). β-Benzilmonoxim liefert mit Natriumamalgam α-Oxy-α'-amino-dibenzyl (KRAFT, *B.* **23**, 2784). Mit Stickstofftetroxyd in absol. Äther entstehen Benzil

[1]) Vgl. Anm. S. 757.

und 4-Nitro-benzil neben kleinen Mengen von Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure (PONZIO, *J. pr.* [2] **62**, 543). β-Benzilmonoxim liefert mit Hydroxylamin hauptsächlich γ-Benzildioxim (AU., V. M., *B.* **22**, 547, 709). Läßt sich bei Behandlung mit CH_3I und Natriummethylat in Methylalkohol in den Methyläther (s. u.) überführen (DITTRICH, *B.* **23**, 3592). — Alkylierungsgeschwindigkeit: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **14**, 581. Gibt mit Benzolsulfonsäurechlorid in alkal. Lösung oder in trocknem Pyridin Phenylcarbylamin, Benzoesäure und die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4301). Verbindet sich mit Anilin in Gegenwart von Essigsäure zu dem Oxim-anil $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 794). Wird beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure bei 30—40° nicht verändert; beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder dessen Hydrochlorid in siedender alkoh. Lösung entsteht Benzil-bis-phenylhydrazon (AU., SIE., *B.* **26**, 788, 793).

Methyläther $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Benzilmonoxim durch Methylierung mit CH_3I in Methylalkohol unter langsamer Zugabe von Natriummethylatlösung (DITTRICH, *B.* **23**, 3593). Beim Erhitzen von α-Benzilmonoxim-methyläther mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (D., *B.* **23**, 3594). Aus α-Methyl-hydroxylamin und Benzil (D., *B.* **23**, 3598). — Flache Prismen (aus Alkohol). F: 64—65°. Kp_{40}: 219—220°. Löslichkeit wie beim α-Benzilmonoxim-methyläther. — Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° entstehen Methylchlorid, Benzil und Benzoesäure.

Benzyläther $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Benzilmonoxim und 1 At.-Gew. Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid (AUWERS, DITTRICH, *B.* **22**, 2000). Aus α-Benzylhydroxylamin und Benzil in Alkohol (A., D., *B.* **22**, 2006). Bei mehrstündigem Erhitzen von α-Benzilmonoxim-benzyläther mit Salzsäure auf 100° oder beim Einleiten von HCl in eine äther. Lösung von α-Benzilmonoxim-benzyläther (A., D., *B.* **22**, 2003). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (A., D.). — Verbindet sich nicht mit Salzsäure (A., D.). Zerfällt bei 200-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Benzil, Benzylchlorid, Benzoesäure, salzsaures Hydroxylamin und NH_4Cl; beim gelinden Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzyljodid (A., D.). Beim Erhitzen mit salzsaurem α-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol auf 130—150° entsteht der indifferente Dibenzyläther des α-Benzildioxims (F: 153—154°) (S. 761) (D., *B.* **23**, 3602).

N-Benzyl-benzilmonoisoxim $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)\langle{}^{O}_{N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 4282.

Acetat $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Benzilmonoxim und Essigsäureanhydrid in der Hitze (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 545). Aus dem Acetat des β-Benzoinoxims in Eisessiglösung und Chromsäure bei 40—50° (WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 77). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79° (A., V. M.). — Gibt mit Natronlauge β-Benzilmonoxim zurück (A., V. M.).

Succinat $C_{32}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* wie beim Succinat des α-Benzilmonoxims (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 797). — Prismen (aus Essigester oder Chloroform-Ligroin). F: 195°. Schwer löslich in Benzol.

Carbonat $C_{29}H_{20}O_5N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot O]_2CO$. *B.* wie beim Carbonat des α-Benzilmonoxims (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **26**, 796). — Nadeln (aus Essigester). F: 163°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Derivat des α-Benzilmonoxims.

Dimethylacetal des α-Benzilmonoxims $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5C(O \cdot CH_3)_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$. *B.* Aus den beiden α'-Nitro-α-methoxy-dibenzylen (Bd. VI, S. 684) durch rasches Erhitzen mit methylalkoh. Kali auf 150° und 10—15 Minuten währendes Erhalten bei dieser Temperatur (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 278). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 208° (Zers.). Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_3$ Molekül C_6H_6. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Die Alkalisalze werden durch Wasser hydrolysiert. Wird durch Erhitzen mit methylalkoh. Kali auf 150° teilweise zersetzt unter Bildung von Benzoesäure. Liefert mit kalter konz. Salzsäure β-Benzilmonoxim, in der Hitze Benzil.

Dimethylacetal des α-Benzilmonoxim-benzyläthers $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dimethylacetal des α-Benzilmonoxims beim Kochen mit Benzylchlorid in methylalkoholischer alkal. Lösung (MEISENHEIMER, HEIM, *A.* **355**, 279). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 71—72°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit konz. Salzsäure zum Benzyläther des α-Benzilmonoxims verseift.

Benzildioxime $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***syn-Benzildioxim, α-Benzildioxim*** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & C\cdot C_6H_5 \\ N\cdot OH & & HO\cdot N \end{matrix}$ [1]).

B. Beim Erhitzen einer Lösung von α-Benzilmonoxim in wenig Methylalkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (GOLDSCHMIDT, V. MEYER, *B.* **16**, 1616). Aus α-Benzilmonoxim und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 547). Aus α-Benzilmonoxim und Hydroxylamin in wäßr.-alkal. Lösung (AU., V. M., *B.* **22**, 547). — *Darst.* Man erhitzt Benzil mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure in wenig Methyl- oder Äthylalkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und filtriert alle 2 Stunden das α-Benzildioxim ab; im Filtrat befindet sich β-Benzildioxim (AU., V. M., *B.* **21**, 792). — Mikroskopische Blättchen. F: 237° (Zers.) (GO., V. M.; AU., V. M., *B.* **21**, 794). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig; 100 Tle. Alkohol lösen bei 17° 0,05 Tle. α-Benzildioxim (AU., V. M., *B.* **21**, 794). Löslich in starker Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar; schwer löslich in NH_3; die Lösung gibt mit $AgNO_3$ einen gelblichen Niederschlag (GO., V. M.). Liefert mit Schwermetallen komplexe Salze (Diphenylglyoximine)(TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 148, 155, 157, 159). — Bei der Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkal. Lösung (AU., V. M., *B.* **21**, 804) oder bei der Einw. von nitrosen Dämpfen [entwickelt aus Salpetersäure (D: 1,4) und As_2O_3] in Äther (BECKMANN, *B.* **22**, 1594) entsteht Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) (vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 36). α-Benzildioxim läßt sich durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol in α.α'-Diamino-dibenzyl überführen (FEIST, *B.* **27**, 214). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Benzil, Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) und andere Verbindungen (AU., V. M., *B.* **21**, 3525). α-Benzildioxim geht beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 180° (GO., *B.* **16**, 2177; AU., V. M., *B.* **21**, 794) oder mit Wasser auf 200° (AU., V. M., *B.* **21**, 795) in β-Benzildioxim über; erhitzt man längere Zeit mit Wasser auf 220—240°, so entsteht Diphenylfurazan $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & C\cdot C_6H_5 \\ & N\cdot O\cdot N & \end{matrix}$ (Syst. No. 4496) (AU., V. M., *B.* **21**, 811). Wenn man α-Benzildioxim mit einem Gemisch aus 10 Tln. Eisessig und 2 Tln. Essigsäureanhydrid übergießt, HCl unter Kühlung einleitet und nach erfolgter Lösung längere Zeit stehen läßt, so scheidet sich β-Benzildioxim aus (AU., V. M., *B.* **21**, 795). α-Benzildioxim wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid in das Diacetat des β-Benzildioxims umgewandelt (AU., V. M., *B.* **21**, 795). Beim Erhitzen des α-Benzildioxims mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr im Wasserbade entsteht ebenfalls das Diacetat des β-Benzildioxims; bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid entstehen hierbei „Dibenzenylazoxim" $C_6H_5\cdot C\begin{matrix} \leqslant N \geqslant \\ \leqslant N\cdot O \geqslant \end{matrix}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496) und β-Benzildioxim (GÜNTHER, *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 46, 48). Beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit konzentrierter Schwefelsäure oder P_2O_5, ferner durch Einwirkung von PCl_5, PBr_5 oder $POCl_3$ in der Kälte wird ebenfalls „Dibenzenylazoxim" gebildet (GÜ., *A.* **252**, 49). Mit PCl_5 entstehen bei höherer Temperatur die Verbindung $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 935), „Dibenzenylazoxim" und Dibenzamid (GÜ., *A.* **252**, 58). Beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit konz. Salzsäure auf 100° erfolgt Spaltung in Benzil und Hydroxylamin (AU., V. M., *B.* **21**, 797). α-Benzildioxim liefert beim Erwärmen mit CH_3I in Methylalkohol unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung einen indifferenten und einen schwach basischen Dimethyläther (s. u. und S. 761) und eine Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (s. u.) (AU., V. M., *B.* **21**, 3515; vgl. DITTRICH, *B.* **23**, 3603, 3607). — $FeC_{14}H_{10}O_2N_2$. Schwarzrot, in Lösung purpurrot (WHITELEY, *Soc.* **83**, 44). — $Ni(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Braunrote Nädelchen (aus Pyridin-Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 148). — Palladosalz. Orangefarbene Nädelchen (TSCH.). — $Pt(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Rotbraune Nädelchen. Sehr wenig löslich (TSCH.).

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten wenn man α-, β- oder γ-Benzildioxim mit CH_3I in Methylalkohol unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung auf dem Wasserbade erhitzt (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 3515, 3521; DITTRICH, *B.* **23**, 3590). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ (AU., V. M.). — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (AU., V. M.).

Indifferenter Dimethyläther des α-Benzildioxims $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. Zur Konstitution vgl. DITTRICH, *B.* **23**, 3603, 3607. — *B.* Entsteht neben dem

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind durch Veröffentlichungen von ANGELI (*G.* **46** II, 300; *R. A. L.* [5] **25** II, 7); MEISENHEIMER (*B.* **54**, 3208); MEI., LAMPARTER (*B.* **57**, 276); V. AUWERS, JORDAN (*B.* **57**, 800) die Konfigurationsformeln der Benzildioxime unsicher geworden.

schwach basischen Dimethyläther (s. u.) und einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) beim Erwärmen von α-Benzildioxim mit CH_3I in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 3515, 3518). — Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°; unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (A., V. M.). Verbindet sich nicht mit Säuren (A., V. M.). — Wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 190—230° zu Dibenzyl reduziert; wird von Alkohol, selbst bei 240—250°, nicht angegriffen (A., V. M.). Wird von CH_3I bei 100° nicht verändert (D., *B.* **23**, 3604). Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in den indifferenten β-Benzildioxim-dimethyläther (F: 72—73°) (S. 762) über (A., V. M.).

Schwach basischer Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2$, nach AUWERS (Privatmitteilung) wahrscheinlich $\{C_6H_5\cdot C[:N(:O)\cdot CH_3]-\}_2$. *B.* Entsteht neben dem indifferenten Dimethyläther (S. 760) und einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) beim Erwärmen von α-Benzildioxim mit CH_3I in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 3515, 3519). — Prismen (aus Äther). F: 109—110°; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin, mäßig in Alkohol und Äther, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol (A., V. M.). — Wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 190—230° zu Dibenzyl reduziert; wird beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° zersetzt (A., V. M.). Beim Erhitzen mit CH_3I auf 100° entsteht α-Benzilmonoxim-methyläther (DITTRICH, *B.* **23**, 3604). Bei 10-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin (A., V. M.). — $C_{16}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Prismen. F: 157—158° (Zers.); wird durch Wasser zersetzt (A., V. M.).

Indifferenter Dibenzyläther $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)-]_2$. *B.* Entsteht neben dem schwach basischen Dibenzyläther (s. u.) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. α-Benzildioxim mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS bei DITTRICH, *B.* **23**, 3600). Beim Erhitzen von α- oder β-Benzilmonoxim-benzyläther in Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. salzsaurem α-Benzylhydroxylamin auf 130—150° (DITTRICH, *B.* **23**, 3602). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 153° bis 154°; schwer löslich in heißem Alkohol und Ligroin, leichter in Äther und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (A.). — Verbindet sich nicht mit Salzsäure; geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in den Dibenzyläther des β-Benzildioxims über (A.).

Schwach basischer Dibenzyläther $C_{28}H_{24}O_2N_2$, nach AUWERS (Privatmitteilung) wahrscheinlich $\{C_6H_5\cdot C[:N(:O)\cdot CH_2\cdot C_6H_5]-\}_2$. *B.* Entsteht neben dem indifferenten Dibenzyläther (s. o.) beim Erwärmen von α-Benzildioxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS bei DITTRICH, *B.* **23**, 3601). — Blättchen. F: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Verbindet sich mit Salzsäure. Konz. Salzsäure spaltet bei 100° Benzil ab.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Aufkochen von α-Benzildioxim mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 798). — Prismen. F: 147—148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; 100 Tle. Eisessig lösen bei 15° 1,7 Tle.

Dipropionat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* wie beim Diacetat (AU., V. M., *B.* **21**, 801). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—104°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Äther und Eisessig.

Diisobutyrat $C_{22}H_{24}O_4N_2 = \{C_6H_5\cdot C[:N\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. *B.* wie beim Diacetat (AU., V. M., *B.* **21**, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

b) ***anti-Benzildioxim, β-Benzildioxim*** $C_{14}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C - C\cdot C_6H_5 \\ \| \quad\;\; \| \\ HO\cdot N \quad N\cdot OH \end{matrix}$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol in Gegenwart von Salzsäure auf 170° (GOLDSCHMIDT, *B.* **16**, 2177; PONZIO, *C.* **1906 I**, 1701; *G.* **36** II, 103). Entsteht neben dem α-Benzildioxim beim Erhitzen von Benzil mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure in Methyl- oder Äthylalkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 793). Entsteht aus α-Benzildioxim beim Erhitzen mit 3 Tln. absol. Alkohol auf 180° (GO., *B.* **16**, 2177) oder mit Wasser auf 200° (AU., V. M., *B.* **21**, 795), oder auch durch Übergießen des α-Benzildioxims mit Eisessig-Essigsäureanhydrid, Einleiten von HCl unter Kühlung bis zu erfolgter Lösung und längeres Stehenlassen (AU., V. M., *B.* **21**, 795). Neben „Dibenzenylazoxim" (3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol, Syst. No. 4496) beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit einer Lösung von HCl in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (GÜNTHER, *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 48). Das Diacetat entsteht beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit Acetylchlorid (AU., V. M., *B.* **21**, 795) oder mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf

[1]) Vgl. Anm. S. 760.

100° (Gü., *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 46). β-Benzildioxim entsteht aus γ-Benzildioxim in der Wärme, z. B. beim Schmelzen oder beim längeren Erhitzen auf 100—140°, ferner beim Erwärmen in alkoh. oder in wäßr.-alkal. Lösung auf dem Wasserbade oder auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (Au., V. M., *B.* **22**, 711, 713). Das Diacetat entsteht aus γ-Benzildioxim bei längerem Stehen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und HCl (Au., V. M., *B.* **22**, 713). — Scheidet sich aus Alkohol mit 1 Mol. des Lösungsmittels in Nadeln aus; der Alkohol entweicht rasch auf dem Wasserbade (Au., V. M., *B.* **21**, 794; **22**, 712). F: 206° (Go.), 206—207° (Zers.) (Au., V. M., *B.* **21**, 794). Leicht löslich in Eisessig und Äther, etwas in heißem Wasser; 100 Tle. Alkohol lösen bei 17° 15,26 Tle. (Au., V. M., *B.* **21**, 794). Löslich in Ammoniak und starker Natronlauge; die Lösung in Ammoniak gibt mit $AgNO_3$-Lösung einen gelblichen Niederschlag (Go., *B.* **16**, 2178). Die alkal. Lösung gibt mit $FeSO_4$ keine Färbung (Whiteley, *Soc.* **83**, 45). β-Benzildioxim liefert mit Schwermetallen keine Komplexverbindungen (Tschugajew, *Z. a. Ch.* **46**, 149, 155, 157, 159). — Kann nicht in α-Benzildioxim umgewandelt werden (Au., V. M., *B.* **21**, 794). Wird von NaOCl zu Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) oxydiert (Ponzio; vgl. Wieland, Semper, *A.* **358**, 36). Auch beim Kochen mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (Koreff, *B.* **19**, 183) sowie bei der Einw. von nitrosen Dämpfen [entwickelt aus Salpetersäure (D: 1,4) und As_2O_3] in Äther (Beckmann, *B.* **22**, 1594) entsteht Diphenylfuroxan. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig werden Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497) und α-Oxy-α'-amino-dibenzyl erhalten (Polonowska, *B.* **21**, 489; Feist, *B.* **27**, 213). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen α.α'-Diamino-dibenzyl, α-Oxy-α'-amino-dibenzyl, Tetraphenylpyrazin und ein indolähnlich riechendes Produkt (Feist, Arnstein, *B.* **28**, 3167). Beim Kochen von β-Benzildioxim mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Tetraphenylpyrazin, Benzil und andere Produkte (Auwers, V. Meyer, *B.* **21**, 3525). Beim Schmelzen mit Zinkstaub und Natron entstehen Benzaldehyd, Benzylamin und Benzamid (Feist, *B.* **27**, 214). β-Benzildioxim wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° schwerer in Hydroxylamin und Benzil gespalten als α-Benzildioxim (Au., V. M., *B.* **21**, 797). Liefert beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl in Eisessig sehr wenig „Dibenzenylazoxim" (Syst. No. 4496) (Gü., *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 50). Läßt man PCl_5, in $POCl_3$ suspendiert, auf β-Benzildioxim einwirken oder behandelt man β-Benzildioxim bei niederer Temperatur mit PCl_5 in Äther oder erwärmt man es mit P_2O_5 in Benzol im Druckrohr, so entsteht Oxanilid (Gü., *B.* **21**, 517; *A.* **252**, 57, 58). Beim Erwärmen von β-Benzildioxim mit konz. Schwefelsäure entsteht Oxanilid-disulfonsäure-(4.4') (Beckmann, Köster, *A.* **274**, 16). Beim Erwärmen mit CH_3I in Methylalkohol unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung wurden ein indifferenter und ein schwach basischer Dimethyläther (F: 72—73° und F: 88—89°) (s. u.) und eine Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) erhalten (Au., V. M., *B.* **21**, 3517; vgl. Dittrich, *B.* **23**, 3603, 3607).

Verbindung von β-Benzildioxim mit Äthylenglykol $C_{14}H_{12}O_2N_2+1^1/_2C_2H_6O_2$ (Petrenko-Kritschenko, Kasanezki, Ж. **32**, 288; *B.* **33**, 855). — Verbindung mit Glycerin $C_{14}H_{12}O_2N_2+{}^1/_2C_3H_8O_3$ (P.-Kr., Ka.). — Verbindung mit Aceton $C_{14}H_{12}O_2N_2+C_3H_6O$ (P.-Kr., Ka.). — Verbindung mit Essigsäure $C_{14}H_{12}O_2N_2+1^1/_2C_2H_4O_2$ (P.-Kr., Ka.). — Verbindung mit Benzol $C_{14}H_{12}O_2N_2+C_6H_6$ (P.-Kr., Ka.).

Indifferenter Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. **Zur Konstitution** vgl. Dittrich, *B.* **23**, 3603, 3607. — *B.* Entsteht neben dem schwach basischen Dimethyläther (s. u.) und einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) beim Erwärmen von β-Benzildioxim mit CH_3I in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung (Auwers, V. Meyer, *B.* **21**, 3517, 3520). Entsteht auch beim Erhitzen des indifferenten α-Benzildioxim-dimethyläthers (F: 165—166°) (S. 760) mit konz. Salzsäure auf 100° (Au., V. M., *B.* **21**, 3523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°; unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Ligroin, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol (Au., V. M.). Verbindet sich nicht mit Salzsäure (Au., V. M.). — Wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 190—230° zu Dibenzyl reduziert; konz. Salzsäure greift erst bei 170° unter Bildung von Benzoesäure und NH_3 an (Au., V. M.).

Schwach basischer Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_2N_2$, nach Auwers (Privatmitteilung) wahrscheinlich $\{C_6H_5\cdot C[:N(:O)\cdot CH_3]-\}_2$. *B.* Entsteht neben dem indifferenten Dimethyläther (s. o.) und einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) beim Erwärmen von β-Benzildioxim mit CH_3I in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung (Auwers, V. Meyer, *B.* **21**, 3517, 3520). Entsteht auch aus γ-Benzildioxim bei analoger Methylierung (Dittrich, *B.* **23**, 3590). — Feine Nädelchen oder Prismen (aus Äther). F: 88—89°; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol (Au., V. M.). — Wird von Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 190—230° zu Dibenzyl reduziert; beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin (Au., V. M.). — $C_{16}H_{16}O_2N_2+HCl$. Prismen. Schmilzt bei 140—143° unter Zersetzung (Au., V. M.; D.).

Dibenzyläther $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Benzildioxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS bei DITTRICH, *B.* **23**, 3601). Durch Erhitzen des indifferenten Dibenzyläthers des α-Benzildioxims (F: 153—154°) (S. 761) mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (AU.). — Prismen (aus Äther). F: 59—60°. Sehr leicht löslich. — Verbindet sich nicht mit Salzsäure.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus β-Benzildioxim und Essigsäureanhydrid beim Aufkochen oder auch beim Stehenlassen (AUWERS, V. MEYER, *B.* **21**, 799). Beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit Acetylchlorid (AU., V. M., *B.* **21**, 795) oder mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit HCl gesättigt ist (GÜNTHER, *A.* **252**, 46). Beim Stehenlassen von α-Benzildioxim mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und HCl in der Kälte (AU., V. M., *B.* **22**, 713). — Nädelchen. F: 124—125°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (AU., V. M., *B.* **21**, 799).

Dipropionat $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5)-]_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 121°; wenig löslich in kaltem Alkohol (AU., V. M., *B.* **21**, 802).

Diisobutyrat $C_{22}H_{24}O_4N_2$ = $\{C_6H_5\cdot C[:N\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]\}_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 88—89°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (AU., V. M., *B.* **21**, 802).

c) ***amphi-Benzildioxim, γ-Benzildioxim*** $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N\cdot OH & & N\cdot OH \end{matrix}$ [1]).
B. Man löst 1 Tl. β-Benzilmonoxim und 4 Tle. NaOH in so viel kaltem Wasser, daß eine klare Lösung entsteht, fügt 2 Tle. salzsaures Hydroxylamin hinzu und läßt 1—2 Tage stehen (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 709; vgl. dazu BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 19). Entsteht auch bei der Reduktion von Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (ANGELI, *G.* **22** II, 479; *B.* **25**, 1960; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 36). — Krystallisiert aus Alkohol in alkoholhaltigen Nädelchen. Schmilzt bei 100°, verliert dabei den Krystallalkohol, wird dann fest und schmilzt zum zweiten Male bei 164—166°, dabei in das β-Dioxim übergehend; unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; in Alkohol löslicher als das β-Dioxim; die Lösung in Alkalien ist farblos (AU., V. M., *B.* **22**, 711). Die alkal. Lösung gibt mit $FeSO_4$ eine purpurrote, schnell in braun übergehende Färbung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 45). γ-Benzildioxim liefert mit Schwermetallen keine Komplexverbindungen (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 149, 155, 157, 159). — Geht bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol oder mit Alkalien oder auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Rohr in das β-Dioxim über (AU., V. M., *B.* **22**, 712). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Diphenylfuroxan (AU., V. M., *B.* **22**, 716). Durch Behandlung von γ-Benzildioxim mit PCl_5 in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man „Dibenzenylazoxim" und N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (B., K., *A.* **274**, 21, 26, 28). Bei Erwärmen mit CH_3I in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zutropfen von Natriummethylatlösung entstehen der schwach basische Dimethyläther des β-Benzildioxims (F: 88—89°) (S. 762) und eine Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (S. 760) (DITTRICH, *B.* **23**, 3590). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf γ-Benzildioxim in der Kälte entsteht das Diacetat des γ-Benzildioxims (AU., V. M., *B.* **22**, 714; B., K., *A.* **274**, 23), beim Aufkochen entsteht das Diacetat des α-Benzildioxims (B., K.). Beim Behandeln von γ-Benzildioxim mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und HCl wird hauptsächlich das Diacetat des β-Benzildioxims gebildet (AU., V. M., *B.* **22**, 713; B., K.).

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus γ-Benzildioxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 714). — Nädelchen (aus kaltem Alkohol). F: 114—115°. Schwer löslich in Ligroin, mäßig in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Dipropionat $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* wie beim Diacetat (AU., V. M., *B.* **22**, 714). — Nädelchen (aus kaltem Alkohol). F: 86—87°.

Diisobutyrat $C_{22}H_{24}O_4N_2$ = $\{C_6H_5\cdot C[:N\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. *B.* wie beim Diacetat (AU., V. M., *B.* **22**, 715). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—92°. Mäßig löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Phenyl-benzoyl-hydrazimethylen $C_{14}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)\langle{NH \atop NH}$ [2]) s. Syst. No. 3571.

Phenylbenzoylketazin, symm. Diphenyl-dibenzoyl-azimethylen $C_{28}H_{20}O_2N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N-]_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Benzoinhydrazon auf 180° (CURTIUS,

[1]) Vgl. Anm. S. 760.
[2]) Vgl. Anm. S. 749.

BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. — Zerfällt beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in Benzil und Hydrazin. Wird durch Zinkstaub und Eisessig in NH_3 und Phenyl-benzyl-keton zerlegt. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 130° entsteht Diphenyl-bis-hydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4$ (Syst. No. 4025).

Benzil-monosemicarbazon $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Zu einer Lösung von 2 g Benzil und 1 g Kaliumacetat in 45 g Alkohol setzt man eine Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid in 8 g Wasser, klärt die trübe Mischung durch Zusatz von Wasser und Alkohol und läßt bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen (BILTZ, ARND, *B.* **35**, 345; *A.* **339**, 250; vgl. POSNER, *B.* **34**, 3979). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 174—175° bei schnellem Erhitzen (B., A.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin; löst sich beim Erwärmen mit konz. Salzsäure langsam, bis plötzlich Spaltung unter Abscheidung von Benzil eintritt (B., A.). — Geht beim Kochen in alkoh. Lösung (B., A.) oder beim Schütteln mit verd. Kalilauge (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3190) in 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(2.3) über.

Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 0,2 g Benzil in Alkohol und 0,5 g Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid in schwach saurer wäßr. Lösung (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 444). — Krystallmasse. F: 240°. Löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Äther.

Diphenyl-bis-hydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix}HN\\ |\\ HN\end{matrix}\!\!>C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\!<\!\!\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}$ [1]) s. Syst. No. 4025.

Benzil-disemicarbazon $C_{16}H_{16}O_2N_6 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)-]_2$. *B.* Aus 8 g Benzil, 8 g salzsaurem Semicarbazid, 8 g Kaliumacetat in 175 g Alkohol und 30 g Wasser bei 8-stdg. Kochen, neben 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(2.3) (BILTZ, ARND, *B.* **35**, 346; *A.* **339**, 256). — Blättchen (aus Alkohol). F: 243—244° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Chloroform, Benzol, Ligroin, Äther. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure tritt Spaltung ein unter Abscheidung von Benzil.

Substitutionsprodukte des Benzils.

2.2'-Dichlor-benzil-dioxime $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)-]_2$.

a) ***anti-Dioxim*** $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot C - C\cdot C_6H_4Cl\\ \quad\;\; \| \quad\;\; \|\\ HO\cdot N \quad N\cdot OH\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682. — *B.* Durch längeres Kochen des stereoisomeren amphi-Dioxims mit Alkohol (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1984). — Mikroskopische Nädelchen (aus Benzol). F: 270°; leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol (W., B.). Ist nicht zur Bildung von Komplexverbindungen mit Schwermetallen befähigt (TSCH.).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3-]_2$. *B.* Durch Aufkochen des 2.2'-Dichlor-benzil-anti-dioxims mit Essigsäureanhydrid (W., B., *B.* **32**, 1984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. Reichlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Eisessig, Ligroin. — Liefert bei der Einw. verd. Alkalien das anti-Dioxim zurück.

Dipropionat $C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* wie beim Diacetat (W., B., *B.* **32**, 1984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Eisessig, Ligroin.

b) ***amphi-Dioxim*** $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4Cl\\ \quad\;\; \| \qquad\quad \|\\ N\cdot OH \quad N\cdot OH\end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682. — *B.* Durch Reduktion von Bis-[2-chlor-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4629) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol, neben dem anti-Dioxim (WERNER, BLOCH, *B.* **32**, 1982). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 226—227°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (W., B.). — Geht beim Kochen mit Alkohol in das stereoisomere anti-Dioxim über (W., B.). Bildet keine Komplexverbindungen mit Schwermetallen (TSCH.).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus dem 2.2'-Dichlor-benzil-amphi-dioxim und Essigsäureanhydrid beim Stehen (W., B., *B.* **32**, 1983). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin, Eisessig. — Alkalien führen in Bis-[2-chlor-phenyl]-furazan über.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 749.

Dipropionat $C_{20}H_{18}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* wie beim Diacetat (W., B., *B.* **32**, 1984). — F: 97°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol.

3.3′-Dichlor-benzil $C_{14}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3′-Dichlor-benzoin mit konz. Salpetersäure (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

4.4′-Dichlor-benzil $C_{14}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4.4′-Dichlor-α.α′-dioxy-dibenzyl durch Oxydation mit verd. Salpetersäure (MONTAGNE, *R.* **21**, 19). Beim Kochen von 4.4′-Dichlor-benzoin mit HNO_3 (HANTZSCH, GLOWER, *B.* **40**, 1519). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 200°; wenig löslich in heißem Alkohol und Äther (M.). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali in 4.4′-Dichlor-benzilsäure übergeführt (M.). Ein Zusatz weniger Tropfen wäßr. Kalilauge zu der alkoh. Lösung erzeugt in der Kälte keine Färbung, beim Kochen wird die Lösung purpurrot; in Gegenwart von 4.4′-Dichlor-benzoin färbt sich die Lösung in beiden Fällen tiefblau (H.).

4.4′-Dibrom-benzil $C_{14}H_8O_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Oxo-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-glyoxalin-dihydrid bei der Oxydation durch flüssiges Stickstofftetroxyd oder konz. Salpetersäure (BILTZ, *B.* **41**, 1756) oder beim Kochen mit Brom, Eisessig und Wasser (B., *B.* **41**, 1767). Durch Kochen einer Lösung von 2-Oxo-4.5-diphenyl-glyoxalin-dihydrid und Brom in Eisessig (B., *B.* **41**, 1761). Aus 4.5-Dioxy-2-oxo-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-glyoxalin-tetrahydrid beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (B., *A.* **368**, 269). — Nadeln (aus Benzol). F: 228—229° (korr.); sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, etwas mehr in siedendem Eisessig und in Essigsäureanhydrid, noch besser in siedendem Benzol (B., *B.* **41**, 1761). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig p-Brom-benzoesäure (B., *B.* **41**, 1763). Farbreaktion mit Alkalien: B., *B.* **41**, 1762. Beim vorsichtigen Verschmelzen mit Harnstoff oder beim Kochen mit Harnstoff in Eisessiglösung erhält man Bis-[4-brom-phenyl]-acetylen-diurein (Syst. No. 4132) (B., *B.* **41**, 1766).

2-Nitro-benzil $C_{14}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Eisessiglösung von CrO_3 (entsprechend 2 At.-Gew. Sauerstoff) in eine siedende Lösung von 1 Mol.-Gew. 2′-Nitro-desoxybenzoin (S. 437) in Eisessig (LIST, *B.* **26**, 2453). — Gelbe Nadeln mit schwach grünem Reflex (aus Alkohol). F: 98°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Äther und Benzol.

Monoxim vom Schmelzpunkt 185° $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzil mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen HCl (LIST, *B.* **26**, 2454). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). — Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzoesäure, Salicylsäure und $NaNO_2$.

Monoxim vom Schmelzpunkt 265° $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Wurde einmal beim Behandeln einer stark alkal. Lösung von 2-Nitro-benzil mit salzsaurem Hydroxylamin erhalten (LIST, *B.* **26**, 2456). — F: 265° (Zers.). — Beim Kochen mit Natronlauge entstand kein $NaNO_2$.

Dioxim $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des α-Monoxims mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 120—130° (LIST, *B.* **26**, 2455). — Gelblichweiße Prismen (aus Alkohol). F: 244° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Alkali mit roter Farbe.

4-Nitro-benzil $C_{14}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Desoxybenzoin mit 8 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) (ZININ, *A. Spl.* **3**, 153). Durch Oxydation von 4′-Nitro-desoxybenzoin (S. 437) mit CrO_3 in Eisessig (LIST, *B.* **26**, 2456). Beim Eintragen von Benzoin in 3 Tle. auf 0° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5) (ZININ, *A. Spl.* **3**, 154; vgl. HAUSMANN, *B.* **23**, 532). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 141—142° (H.). Destilliert nicht unzersetzt (Z.). Löslich in Äther und $CHCl_3$ (H.). — Zerfällt durch heiße alkoh. Kalilösung in p-Azobenzoesäure und Oxybenzoesäure (Z., *A. Spl.* **3**, 156). Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in 4′-Amino-desoxybenzoin über (GOLUBEW, Ж. **6**, 114; *B.* **6**, 1252).

Dioxime $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$.

a) α-Form. *B.* Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzil mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und etwas absol. Alkohol auf dem Wasserbade (HAUSMANN, *B.* **23**, 533). — Krystallinisch. F: 225° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 170° in die β-Form um. Wird durch konz. Salzsäure bei 100° in 4-Nitro-benzil und Hydroxylamin zersetzt.

b) β-Form. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der α-Form mit absol. Alkohol auf 160° bis 170° (H., *B.* **23**, 534). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen 4-Nitro-benzil und Hydroxylamin.

4.4'-Dinitro-benzil $C_{14}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Oxo-4.5-diphenyl-glyoxalin-dihydrid mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (BILTZ, *A.* **368**, 262 Anm.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 209°.

x.x-Dinitro-benzil von Golubew[1] $C_{14}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Oxydation von α- oder γ-Dinitro-desoxybenzoin (S. 437 und 438) mit CrO_3 und Eisessig (GOLUBEW, Ж. **13**, 29, 31; *B.* **14**, 2068). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 205°; löslich in 2389,8 Tln. kalten und in 119,4 Tln. kochenden 95%igen Alkohols; unlöslich in Wasser und Äther; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig; färbt sich am Lichte grünlich (G., Ж. **13**, 29). — Wird durch Zinn und HCl in eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$ (s. u.) umgewandelt (G., Ж. **16**, 577; *B.* **17** Ref., 581).

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$[2]. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Tl. reinem x.x-Dinitro-benzil in 25 Tln. Alkohol von 90% mit Zinn und 10 Tln. alkoh. Salzsäure (GOLUBEW, Ж. **16**, 577; *B.* **17** Ref., 581). — Tafeln (aus 95%igem Alkohol). Sublimiert bei 250°, schmilzt gegen 380°. 1 Tl. löst sich in 1321 Tln. kaltem 95%igem Alkohol und in 269,5 Tln. siedendem Alkohol; die Lösung fluoresciert violett, 1 Tl. löst sich in 821 Tln. siedender Essigsäure; fast gar nicht löslich in kalter Essigsäure, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kali. Wird von verd. Säuren nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Verbindung $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_{14}H_8(N\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$ mit Benzoylchlorid (G., Ж. **16**, 581; *B.* **17** Ref., 582). — Gelbliche Nadeln (aus 1 Vol. Toluol + 2—3 Vol. Alkohol von 90%). F: 239,5—240,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol, sehr schwer in Alkohol. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali verseift.

x.x-Dinitro-benzil von Sagumenny $C_{14}H_8O_6N_2$. *B.* Beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure; man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol; beim Erkalten scheiden sich moosartige Krystalle aus, die, nach mehrwöchigem Stehen unter Benzol + Alkohol in ein Gemenge blättriger und oktaedrischer Krystalle übergehen; die Krystalle werden durch Auslesen getrennt (SAGUMENNY, Ж. **4**, 278; *B.* **5**, 1100; vgl. auch POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44269, 45789; *Frdl.* **2**, 442, 443).

Die oktaedrischen Krystalle schmelzen bei 131°; sie lösen sich in 41 Tln. kochendem und in 137 Tln. kaltem Alkohol; aus der alkoh. Lösung krystallisiert wieder das moosartige Gemenge (S.).

Die blättrigen Krystalle schmelzen bei 147°; sie lösen sich in 52,5 Tln. kochendem und in 290 Tln. kaltem Alkohol; aus der Lösung scheiden sich die Blätter völlig unverändert aus (S.).

Derivate eines Schwefelanalogons des Benzils.

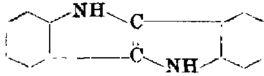
Benzil-mono-diäthylmercaptol $C_{18}H_{20}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptan und Benzil in Gegenwart wasserentziehender Mittel wie HCl oder $ZnCl_2$ (LLAGUET, *Bl.* [3] **23**, 508; POSNER, *B.* **33**, 2989). — Prismen (aus Alkohol), Oktaeder (aus Essigsäure). F: 73—74° (L.); 59,5—60° (P.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser (P.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder HNO_3 Benzil (L.).

Benzil-mono-diphenylmercaptol $C_{26}H_{20}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(S\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und Thiophenol durch Kondensation (POSNER, *B.* **35**, 500). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.). — Gibt beim Oxydieren mit $KMnO_4$ Benzil.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben KLIEGL, HAAS (*B.* **44**, 1212) diese Verbindung als 2.2'-Dinitro-benzil erkannt.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben KLIEGL, HAAS (*B.* **44**, 1213), RUGGLI (*B.* **50**, 888) und HELLER (*B.* **50**, 1202) gezeigt, daß die Verbindung Dindol (s. nebenstehende Formel) darstellt.



Benzil-mono-dibenzylmercaptol $C_{28}H_{24}OS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und Benzylmercaptan (P., *B.* **35**, 500). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—103° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Oxydieren mit $KMnO_4$ Benzil.

2. ***Stilbenchinon*** $C_{14}H_{10}O_2 = OC<\substack{CH:CH\\CH:CH}>C:CH\cdot CH:C<\substack{CH:CH\\CH:CH}>CO$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-stilbendibromid (Bd. VI, S. 1001) in Äther beim Schütteln mit Natriumacetatlösung (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 168). Aus 4.4′-Dioxy-stilben, suspendiert in Äther, mit PbO_2 oder in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3490). — Hellrote (Z., M.), braune (W., B.) Nadeln. Wird beim Erhitzen farblos und zersetzt sich dann; etwas löslich in heißem Toluol, sonst sehr wenig löslich (Z., M.). Die Lösung in Benzol ist orangerot und tingiert grüngelb (W., B.). — Geht in Berührung mit Aceton in eine weiße polymere (?) Verbindung über (Z., M.). Wird durch Zinnchlorür (Z., M.) sowie durch Phenylhydrazin (W., B.) zu 4.4′-Dioxy-stilben reduziert. Beim Verreiben von Stilbenchinon mit Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht 4.4′-Dioxy-stilbendichlorid (Z., M.). Bei der Einw. von Alkali entsteht das Salz des Stilbenchinhydrons (Z., M.). Stilbenchinon verbindet sich mit 4.4′-Dioxy-stilben in Äther zu Stilbenchinhydron (Z., M.). Mit Acetylbromid entsteht 4.4′-Diacetoxy-stilbendibromid vom Schmelzpunkt 215° (Bd. VI, S. 1001) (Z., M.).

Verbindung mit 4.4′-Dioxy-stilben, Stilbenchinhydron $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{12}O_2$. *B.* Aus Stilbenchinon und 4.4′-Dioxy-stilben in Äther (ZINCKE, MÜNCH, *A.* **335**, 171). Aus Stilbenchinon bei der Einw. von Alkali (Z., M.). Bei der Oxydation von 4.4′-Dioxy-stilben mit $FeCl_3$ (Z., M.). Man schüttelt eine Suspension von 4.4′-Dioxy-stilben und seinem Dibromid in Äther mit Natriumacetatlösung (Z., M.). Bei der Einw. von Brom und Alkali auf 4.4′-Dioxy-stilben (Z., M.). Aus 4.4′-Dioxy-stilbendibromid bei der Einw. von Alkali (Z., M.). — Nädelchen, welche im durchfallenden Lichte violett, im auffallenden grünlich erscheinen. Sehr wenig löslich in indifferenten Mitteln. Reagiert mit Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Halogenwasserstoff unter Entfärbung. Mit Alkali entsteht ein schwer lösliches grünes Salz.

3.5.3′.5′-Tetrachlor-stilbenchinon $C_{14}H_6O_2Cl_4 = OC<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>C:CH\cdot CH:C<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>CO$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,51) in Eisessig oder mit Brom in Alkohol (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 54). Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilbendichlorid beim Behandeln mit Alkohol, wäßr. Aceton oder Essigsäureanhydrid (Z., *J. pr.* [2] **59**, 236; Z., F.). — Masse vom Aussehen des roten Phosphors. Krystallisiert aus heißem Nitrobenzol in stahlblauen Nädelchen. Fast unlöslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln (Z., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, später in Violett übergehender Farbe (Z., F.). — Verwandelt sich beim Erhitzen auf etwa 320° (ohne zu schmelzen) in einen gelben, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper (Z., F.). Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben (Z.; Z., F.). Gibt mit Salzsäure 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilbendichlorid zurück (Z.). Mit Alkali entstehen grüne Verbindungen (Z., F.). Beim Erhitzen des Chinons mit Methylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure entstehen zwei stereoisomere 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-$a.a'$-dimethoxy-dibenzyle (Bd. VI, S. 1170) neben 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben (Z., F.). Mit Äthylalkohol entsteht nur ein einziges 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-$a.a'$-diäthoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1170) (Z., F.). Beim Kochen des Chinons mit Eisessig und Natriumacetat erhält man zwei stereoisomere 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-$a.a'$-diacetoxy-dibenzyle neben etwas 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben (Z., F.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′.$a.a'$-tetraacetoxy-dibenzyl vom Schmelzpunkt 173° (Bd. VI, S. 1171) (Z., F.). Liefert bei Einw. von heißem Anilin, von Methylanilin und Dimethylanilin sowie o-Phenylendiamin 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-stilben; vereinigt sich mit Anilin in der Kälte zu 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-$a.a'$-dianilino-dibenzyl (Z., F.).

3.5.3′.5′.$a.a'$-Hexachlor-stilbenchinon $C_{14}H_4O_2Cl_6 = OC<\substack{CCl:CH\\CCl:CH}>C:CCl\cdot CCl:C<\substack{CH:CCl\\CH:CCl}>CO$. *B.* Beim Chlorieren des 3.5.3′.5′.$a.a'$-Hexachlor-4.4′-dioxy-stilbens in heißer Eisessiglösung, neben 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolantetrachlorid (ZINCKE, *J. pr.* [2] **59**, 231; Z., FRIES, *A.* **325**, 82). Durch Oxydation von 3.5.3′.5′.$a.a'$-Hexachlor-4.4′-dioxy-stilben in Eisessig mit Salpetersäure, Bleidioxyd oder Mangandioxyd (Z., F., *A.* **325**, 85). Aus 3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dioxy-tolantetrachlorid beim Kochen mit Alkohol unter Zugabe von etwas Natriumacetatlösung (Z., F., *A.* **325**, 86). Aus 3.5.3′.5′.$a.a'$-Hexachlor-$a.a'$-dibrom-4.4′-dioxy-dibenzyl in Aceton mit wäßr. Natriumacetatlösung (Z., WAGNER, *A.* **338**, 252). — Rote Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 248° (Z.), 249° (Z., F.). Fast unlöslich in Äther und Benzin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig,

Chloroform und Benzol (Z., F.). Löslich in Alkalien unter Zers. (Z., F.). — Wird durch Reduktionsmittel in 3.3.5'.5'.*a.a'*-Hexachlor-4.4'-dioxy-stilben verwandelt (Z.; Z., F.). Geht unter der Einw. von Wasser, Methylalkohol oder am glattesten von Essigsäure in 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil über (Z.; Z., F.). Addiert leicht HCl unter Bildung von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolantetrachlorid (Z.; Z., F.). Durch Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid gelangt man zum Diacetat des 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzils (Z., F.).

3.5.3'.5'.*a*-Pentachlor-*a*'-brom-stilbenchinon $C_{14}H_4O_2Cl_5Br$ = $OC<{CCl:CH \atop CCl:CH}>C:CBr\cdot CCl:C<{CH:CCl \atop CH:CCl}>CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.*a.a'*-Hexachlor-*a.a'*-dibrom-4.4'-dioxy-dibenzyl beim Erwärmen mit 15 Tln. Eisessig oder Aceton unter Zusatz von Wasser (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 252). — Rotgelbe Prismen oder Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 218—219° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig, namentlich in Gegenwart von Natriumacetat, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil. Beim Erwärmen mit Eisessig und Zinnchlorür entsteht 3.5.3'.5'.*a*-Pentachlor-*a*'-brom-4.4'-dioxy-stilben.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-*a.a'*-dibrom-stilbenchinon $C_{14}H_4O_2Cl_4Br_2$ = $OC<{CCl:CH \atop CCl:CH}>C:CBr\cdot CBr:C<{CH:CCl \atop CH:CCl}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-*a.a'*-dibrom-4.4'-dioxy-stilben, am besten durch Kochen mit MnO_2 und Eisessig (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 247). — Gelbe Tafeln oder Schuppen (mit Benzol oder Aceton + Wasser). Schmilzt noch nicht bei 280°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Aceton. — Wird durch Zinnchlorür und durch HBr in Eisessig zu 3.5.3'.5'-Tetrachlor-*a.a'*-dibrom-4.4'-dioxy-stilben reduziert. Mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht 3.5.3'.5'.*a.a'*-Hexachlor-*a.a'*-dibrom-4.4'-dioxy-dibenzyl. Gibt mit wäßr. Aceton, Methylalkohol oder Essigsäure und Natriumacetat 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-stilbenchinon $C_{14}H_6O_2Br_4$ = $OC<{CBr:CH \atop CBr:CH}>C:CH\cdot CH:C<{CH:CBr \atop CH:CBr}>CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben-dibromid beim Kochen mit wäßr. Aceton (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 34). Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben durch Oxydation mit Salpetersäure (Z., F.). — Braunrotes Pulver, das im Aussehen rotem Phosphor gleicht. Stahlblaue Nädelchen (aus Nitrobenzol). Entfärbt sich bei etwa 300°, dabei (ohne zu schmelzen) in einen gelblichen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper übergehend; fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Nitrobenzol; zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Nitrobenzol (Z., F.). — Geht durch Reduktion in 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben, durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilbendibromid über (Z., F.). Geht bei der Einw. von NaOH in das grüne Natriumsalz eines Chinhydrons über (Z., MÜNCH, *A.* **335**, 164 Anm.). Beim Erhitzen des Chinons mit Methylalkohol auf 100° entstehen zwei stereoisomere 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-*a.a'*-dimethoxy-dibenzyle (Bd. VI, S. 1171) (Z., F.). Einw. von Äthylalkohol unter gleichen Bedingungen liefert 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben und 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil (Z., F.). Kocht man das Chinon mit Eisessig und Natriumacetat, so erhält man zwei stereoisomere 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-*a.a'*-diacetoxy-dibenzyle (Bd. VI, S. 1171), während beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei stereoisomere 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'.*a.a'*-tetraacetoxy-dibenzyle (Bd. VI, S. 1172) entstehen (Z., F.). Tetrabromstilbenchinon verbindet sich leicht mit Anilin (Z., F.).

3. ***4¹.a-Dioxo-4-methyl-diphenylmethan, 4-Formyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzaldehyd*** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 g p-Benzoyl-benzalbromid (S. 442) mit 100 g Wasser und 1 g $CaCO_3$ auf 180° (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 950). — Warzen (aus Wasser). F: 64,2°. Unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

4. ***4¹.4'¹-Dioxo-4.4'-dimethyl-diphenyl, Diphenyl-dialdehyd-(4.4')*** $C_{14}H_{10}O_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Diphenyl-dialdehyd-(4.4')-dianil (Syst. No. 1604) (aus [4-Jod-benzal]-anilin und Kupfer) wird in wenig siedendem Alkohol mit etwas konz. Salzsäure versetzt (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 76). — Blättchen. F: 145°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther und Eisessig; unlöslich in Ligroin und Wasser.

Dioxim $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_{14}H_{10}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Man erhitzt p-Jod-benzaldehyd mit Kupfer auf 260° und gibt zu dem alkoh. Auszug der Schmelze salzsaures Hydroxylamin und Soda (ULLMANN, LOEWENTHAL, *A.* **332**, 77). — Krystallbüschel (aus Alkohol). F: 204°. Löslich

in warmem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Äther. Sehr leicht löslich in verd. Natronlauge.

5. ***Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 1-Methyl-4-phenyl-2-äthylon-cyclobutadien-(1.3)-carbonsäure-(3) in konz. Schwefelsäure und gießt nach einiger Zeit in Wasser (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1392). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216—217°. Schwer löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkali und heißer Sodalösung mit purpurner Farbe.

$C_6H_4<^{CO-C—C\cdot CO\cdot CH_3}_{—————C—C\cdot CH_3}$

4. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***α.β-Dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Phenyl-benzyl-diketon, Benzoylphenacetyl*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von ω-Isonitroso-ω-benzyl-acetophenon (s. u.) mit Säuren (WIELAND, *B.* **36**, 3019). — Gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl. Flüchtig mit Wasserdampf.

α-Oxo-β-imino-α.γ-diphenyl-propan, Benzyl-benzoyl-ketimid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Möglicherweise ist als solches das Aminobenzalacetophenon (S. 773) aufzufassen.

α-Oxo-β-oximino-α.γ-diphenyl-propan, Benzyl-benzoyl-ketoxim, ω-Isonitroso-ω-benzyl-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt ein Gemisch aus ω-Benzyl-acetophenon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit 2 Tage stehen (SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1326). Durch Einw. von $SnCl_2 + HCl$ auf eine kaltgehaltene methylalkoh. Lösung von ω-Nitro-ω-benzal-acetophenon (S. 483) (WIELAND, *B.* **36**, 3018). — Farblose Tafeln (aus wenig Benzol). F: 125—126° (SCH.), 126° (W.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (SCH.; W.). Die Lösung in Alkalien ist gelb (SCH.; W.). — Wird beim Kochen mit Säuren zum Benzoyl-phenacetyl verseift (W.).

2. ***α.γ-Dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoylmethan, ω-Benzoyl-acetophenon*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon, β-Oxy-chalkon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ [1]). Zur Konstitution vgl. J. WISLICENUS, *A.* **308**, 221. — *B.* Beim Kochen von Dibenzoylessigsäure mit Wasser (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2134; PE., *Soc.* **47**, 250). Beim Erhitzen der α(Enol)-Form oder β(Keto)-Form des Acetyl-dibenzoyl-methans (S. 872, 873) für sich auf 260° (CLAISEN, *A.* **291**, 86) oder mit 80%iger Essigsäure (CL., *A.* **291**, 88). Man vermischt Malonylchlorid, gelöst in CS_2, mit stark überschüssigem $AlCl_3$, verdunstet den größten Teil des CS_2 und fügt Benzol und $AlCl_3$ zu (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 349). In sehr geringer Menge neben anderen Verbindungen durch Einw. von Benzoylchlorid auf Acetophenon in äther. Lösung in Gegenwart von Natrium (FREER, LACHMAN, *Am.* **19**, 885). Beim Behandeln eines Gemisches aus Acetophenon und Äthylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* **20**, 655; *A.* **291**, 52; Höchster Farbw., D. R. P. 40747; *Frdl.* **1**, 217) oder mit Natriumamid in absol. Äther (CL., *B.* **38**, 696). Aus α-Benzoyloxy-styrol (Acetophenon-O-benzoat) und Natrium in Benzollösung auf dem Wasserbade; die Reaktion wird durch Zusatz von etwas Acetophenon eingeleitet (CL., HAASE, *B.* **36**, 3677). Durch Lösen von Phenyl-benzoyl-acetylen in kalter konz. Schwefelsäure (NEF, *A.* **308**, 277; MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 313). Neben stabilem [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon $C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (F: 77,5—78°) bei der Zersetzung von α-Benzalacetophenondibromid (S. 445) durch siedende alkoh. Natronlauge (J. WISLICENUS, LÖWENHEIM, *A.* **308**, 224; J. WIS., *A.* **308**, 241). Aus β-Benzalacetophenondibromid (S. 445) durch folgeweise Behandlung mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und Kochen mit Essigsäure (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 796). Aus [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon durch Einw. von Säuren (J. WIS., *A.* **308**, 243; PO., MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 964; PO., YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 794) oder Alkalien (J. WIS.). — *Darst.* Man trägt innerhalb 1/4 Stde. 30 g Acetophenon in ein Gemisch aus 100 g Äthylbenzoat und 6 g Natriumdraht ein, schüttelt das Reaktionsprodukt nach 2 Tagen mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligroin und fällt die filtrierte und mit Essigsäure versetzte wäßr. Lösung mit CO_2; die Ligroinlösung wird noch 3—4 mal mit je 200 ccm Wasser und 50 ccm 5%iger Kalilauge und schließlich mit 200 ccm 5%iger Kali-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ermittelte K. H. MEYER (*B.* **45**, 2846; *A.* **380**, 242; vgl. auch SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 323, 333) den Enolgehalt der festen Verbindung zu 100%, den der Gleichgewichts-Lösung in Alkohol zu 90—100%.

lauge ausgeschüttelt, solange noch Dibenzoylmethan in die alkal. Lösung übergeht; aus allen diesen Auszügen muß das Dibenzoylmethan möglichst rasch gefällt werden; Ausbeute 80—90% des Acetophenons (CL., *A.* **291**, 52; vgl. BEYME, Dissertation [Leipzig 1900], S. 6; BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2372). Zur Abscheidung und Reinigung in Form der Kupferverbindung vgl. J. WIS., *A.* **308**, 241; BEY.; BÜ., v. S.).

Krystallisiert aus Alkohol, Methylalkohol, Äther und Petroläther fast immer in Tafeln, selten in flachen Prismen (J. WIS., *A.* **308**, 229). Rhombisch (HAUSHOFER, *Soc.* **47**, 251; *Z. Kr.* **8**, 391). F: 77,5—78° (J. WIS., *A.* **308**, 229), 77—78° (PO., YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 795). Kp_{18}: 219—221° (J. WIS., SCHMIDT, *A.* **308**, 240). 100 Tle. Alkohol lösen bei 19,5° 4,43 Tle. (J. WIS., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (PERKIN, *Soc.* **47**, 251). Unlöslich in Soda, sehr leicht löslich in Natronlauge (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2135; PE., *Soc.* **47**, 252). Die alkoh. Lösung von Dibenzoylmethan wird durch Eisenchlorid intensiv rötlichviolett gefärbt (PERKIN, *Soc.* **47**, 251; J. WIS., *A.* **308**, 230). Dibenzoylmethan färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Uranbeize gelb (WERNER, *B.* **41**, 1067). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 959; *Ph. Ch.* **23**, 311.

Kaliumpermanganat oxydiert die in Benzol gelöste Verbindung rasch zu Benzoesäure und Benzoylameisensäure (J. WIS., SCH., *A.* **308**, 237). Dibenzoylmethan zerfällt bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung unter Bildung von 2 Mol. Benzoesäure (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 228). Beim Einleiten nitroser Gase in die äther. Lösung erhält man Bisnitrosodibenzoylmethan (S. 771), Diphenyltriketon S. 871) und Dibenzoylmethandiazoanhydrid (Syst. No. 4553) (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1530, 2524; **39**, 1488; vgl. SCHROETER, *B.* **42**, 2348 Anm.). Mit Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entstehen Dibenzoylbrommethan und Dibenzoyldibrommethan (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3377; J. WIS., LÖWENHEIM, SCHMIDT, *A.* **308**, 247). Dibenzoylmethan wird beim längeren Stehen mit Alkali (CL., *A.* **291**, 53), rasch beim Kochen mit 50%iger Kalilauge (J. WIS., LÖWENHEIM, *A.* **308**, 246) in Benzoesäure und Acetophenon gespalten. Schmelzendes Kali bei 200° liefert Benzoesäure und Methan (J. WIS., LÖ., *A.* **308**, 246). Dibenzoylmethan liefert mit überschüssigem freiem Hydroxylamin ein Monoxim, mit salzsaurem Hydroxylamin 3.5-Diphenyl-isoxazol (J. WIS., LÖWENHEIM, WELLS, *A.* **308**, 248). Beim Erhitzen von Dibenzoylmethan in alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat bildet sich 3.5-Diphenyl-pyrazol (KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 116). Mit Siliciumtetrachlorid in Äther entsteht das Hydrochlorid des Dibenzoylmethansiliconiumchlorids (S. 771) (DILTHEY, *B.* **36**, 1598, 3209; *A.* **344**, 320); ähnlich verläuft die Reaktion mit Titantetrachlorid (D., *A.* **344**, 338). Mit Bortrichlorid entstehen sehr unbeständige Verbindungen (D., *A.* **344**, 334). — Beim Erhitzen von Natriumdibenzoylmethan mit Äthyljodid in Alkohol entsteht α.α-Dibenzoyl-propan (SLUITER, *R.* **24**, 370). Dibenzoylmethan liefert bei der Kondensation mit Resorcin in Eisessig in Gegenwart von HCl 7-Oxy-2.4-diphenyl-benzopyroxoniumchlorid (BÜLOW, v. SICHERER, *B.* **34**, 2373). Dibenzoylmethan bleibt beim Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid unverändert (J., WIS., *A.* **308**, 232). Liefert mit Natriumäthylatlösung und Benzoylchlorid die Ketoform des Tribenzoylmethans (S. 878) (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2135; PERKIN, *Soc.* **47**, 252; CLAISEN, *A.* **291**, 90). Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin erzeugt Dibenzoyl-methan-O-benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 905) (CL., HAASE, *B.* **36**, 3678). Dibenzoylmethan liefert mit Phenylisocyanat in Äther schon bei Gegenwart der geringsten Spuren Alkali Dibenzoylessigsäureanilid (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4634; MICHAEL, *B.* **38**, 41; vgl. J. WIS., LÖWENHEIM, WELLS, *C.* **1897** II, 261; J. WIS., *A.* **308**, 235). Dibenzoylmethan kondensiert sich mit o-Amino-benzaldehyd bei 200—210° zu 2-Phenyl-3-benzoyl-chinolin; bei niedriger Temperatur und Zusatz von Natronlauge oder alkoh. Kalilauge entsteht (infolge vorangehender Spaltung des Dibenzoylmethans in Benzoesäure und Acetophenon) 2-Phenyl-chinolin (STARK, HOFFMANN, *B.* **42**, 718). Dibenzoylmethan verbindet sich mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur (J. WIS., *A.* **308**, 253) oder beim Erhitzen ohne Verdünnungsmittel (KNORR, LAUBMANN, *B.* **21**, 1206) zu 1.3.5-Triphenyl-pyrazol. Die gekühlte wäßr.-alkoh. Lösung von Natriumdibenzoylmethan liefert mit Benzoldiazoniumchlorid das Phenylhydrazon des Diphenyltriketons $(C_6H_5\cdot CO)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, 1703). Dibenzoylmethan gibt mit Diazobenzolimid und Natriummethylat 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3927).

S a l z e u n d K o m p l e x s a l z e d e s D i b e n z o y l m e t h a n s. $Cu(C_{15}H_{11}O_2)_2$. *B.* Aus Dibenzoylmethan und Kupferacetat in Alkohol (J. WISLICENUS, *A.* **308**, 228). Graugrüner, schimmernder Niederschlag bezw. grüne Nadeln (aus siedendem Benzol) (J. WIS.). F: 294—301° (Zers.) (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 795). Unlöslich in Wasser, Alkohol (J. WIS.) und Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol (P., Y., M.). — D i b e n z o y l m e t h a n s i l i c o n i u m - s a l z e $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Ac$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *A.* **344**, 304. $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Cl$. *B.* Durch Erhitzen seines Hydrochlorids (S. 771) mit Eisessig und Fällen mit Äther (D., *B.* **36**, 1598, 3209). Gelbliche Nädelchen oder opalisierende Täfelchen. F: oberhalb 300°; leicht löslich in Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin (D., *B.* **36**, 1599). Die elektrolytische Dissoziation in Eisessig ist nahezu vollständig (D., *A.* **344**, 320). Wird

von Wasser und Ammoniak erst in der Wärme, von fixen Alkalien schon in der Kälte in Dibenzoylmethan und Kieselsäure zersetzt; auch aus der Lösung in heißem Pyridin fällt Wasser Dibenzoylmethan aus (D., *B.* **36**, 1599). Die Lösung in Pyridin und Soda ist farblos; alkoh. Kalilauge färbt die alkoh. Lösung gelb und zersetzt sie dann sehr rasch (D., *B.* **36**, 3209). Brom erzeugt in der Chloroform- oder Eisessig-Lösung unter HBr-Entwicklung das Bromid-hydrobromid (D., *B.* **36**, 3209). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Cl + HCl$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan und $1^1/_2$ Mol.-Gew. $SiCl_4$ in absol. Äther (D., *B.* **36**, 3209). Gelbliche Nadeln; verliert leicht HCl unter Übergang in das Chlorid. — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Br$. *B.* Durch Kochen der Hydrobromide mit Eisessig und einigen Tropfen wasserfreiem Aceton (D., *B.* **36**, 3210). Durchsichtige, an der Luft ihren Glanz verlierende Täfelchen, bezw. hellgelbe kurze Prismen. Liefert mit Brom in Chloroform das Salz $2[(C_{15}H_{10}O_2Br)_3Si]Br + HBr$. — $2[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Br + HBr$. *B.* Aus dem Hydrobromid $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Br + HBr$ durch Erhitzen mit Eisessig oder Erwärmen auf 80—90° (D., *B.* **36**, 3210). Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol; geht bei längerem Kochen mit Eisessig in das Bromid $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Br$ über. — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]Br + HBr$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan und $1^1/_4$ Mol.-Gew. $SiBr_4$ in Chloroform (D., *B.* **36**, 3209). Braune Nädelchen (aus Chloroform + Äther). Unlöslich in Ligroin, Benzol, Äther; unter HBr-Verlust löslich in Eisessig, Chloroform. — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3]SiI$. *B.* Durch Einleiten von HI in die Eisessiglösung des Chlorids (D., *B.* **36**, 3211). Braungelbe Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig; unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol; sehr beständig. — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]I_3$. Dunkelbraune Blättchen. Unlöslich in heißem Eisessig, Äther, Ligroin; Chloroform spaltet I_2 ab (D., *B.* **36**, 3211). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]SO_4H$. Gelbe Prismen (aus viel Eisessig + Äther). F: 242° (D., *B.* **36**, 3212). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]NO_3$. Gelbe Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 215°; löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform; Alkohol wirkt langsam zersetzend (D., *B.* **36**, 3213). — Pikrat $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadelbüschel (aus Chloroform + Eisessig + Äther). F: 252—253°; sehr leicht löslich in Chloroform; löslich in heißem Eisessig (bei längerem Kochen unter Zersetzung); unlöslich in Äther, Ligroin (D., *B.* **36**, 3212). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]_2Ag(NO_3)_3$. Weiße Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei 180—181°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform; unlöslich in Äther, Ligroin; färbt sich am Licht schwarz und ist auch in Lösung wenig haltbar (D., *B.* **36**, 3213). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]AuCl_4 + CHCl_3$. Goldgelbe Spieße. Wird bei 78° chloroformfrei; F: 258—259°; leicht löslich in Acetonitril, sonst unlöslich (D., *B.* **36**, 1599). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]_2ZnCl_4$. Weiße Nadeln (D., *A.* **344**, 321). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]_2SnCl_6$. Weiße Kryställchen. F: oberhalb 305°; löslich in Äthylenbromid, sonst unlöslich (D., *A.* **344**, 322). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]SnCl_5$. Gelbliche Nadeln. F: 290—291°; leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Eisessig (D., *A.* **344**, 322). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]SbCl_6$. Gelbliche Krystalle. In Chloroform leicht löslich (D., *A.* **344**, 323). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Si]FeCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 252—253°; sehr wenig löslich in Chloroform, sonst meist unlöslich (D., *B.* **36**, 1599). — $[(C_{15}H_{11}O_2)_3Ti]_2TiCl_6$. Dunkelrote Krystalle (D., SCHUMACHER, *A.* **344**, 338).

Bisnitrosodibenzoylmethan $C_{30}H_{22}O_6N_2 = N_2O_2[CH(CO\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einleiten getrockneter nitroser Gase in eine absol. äther. Lösung von Dibenzoylmethan, neben anderen Produkten (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1530). — Weißes Pulver. F: 125° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit alkoh. Alkali entsteht das Monoxim des Diphenyltriketons $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Dibenzoylmethan-monoimid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Möglicherweise ist als solches das Aminobenzalacetophenon (S. 773) aufzufassen.

Dibenzoylmethan-monoxim $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 458. — *B.* Durch Einw. eines großen Überschusses (4 Mol.-Gew.) freien Hydroxylamins auf alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dibenzoylmethan oder [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (J. WISLICENUS, WELLS, *A.* **308**, 250). — Prismen (aus Äther). F: 165°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Verd. Salzsäure sowie verd. Alkali wandeln es in 3.5-Diphenyl-isoxazol um (J. WIS., WE.; vgl. auch POSNER, *B.* **34**, 3984).

Dibenzoylmethan-monosemicarbazon $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat oder freiem Semicarbazid auf alkoh. Lösungen von Dibenzoylmethan oder [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (J. WISLICENUS, *A.* **308**, 255). — Täfelchen (aus warmem Äther). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 205° (J. WIS.). — Geht bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Salzsäure in 3.5-Diphenyl-pyrazol über (J. WIS.; vgl. auch POSNER, *B.* **34**, 3984).

β-Brom-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoylbrommethan $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Dibenzoylmethan

(DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3377; J. WISLICENUS, LÖWENHEIM, SCHMIDT, *A.* **308**, 247) oder auf [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (J. W., L., SCH.) in CS_2 oder Chloroform. — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 92—93° (J. W., L., SCH.), 93° (DE N., v. P.). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (DE N., v. P.). — Beim Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat entsteht Dibenzoylcarbinolacetat (DE N., v. P.). Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Färbung (DE N., v. P.), mit Kupferacetat keinen Niederschlag (J. W., L., SCH.). — Dibenzoylbrommethansiliconiumbromid-hydrobromid $2[(C_{15}H_{10}O_2Br)_3Si]Br + HBr$. Zur Konstitution vgl. DILTHEY, *A.* **344**, 304. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Chloroformlösung des Dibenzoylmethansiliconiumbromids oder seiner Hydrobromide (D., *B.* **36**, 3211). Aus Dibenzoylbrommethan und $SiBr_4$ (D.). Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Chloroform), Blättchen (aus Äthylenbromid + wenig Äther). Unlöslich, außer in Chloroform und Äthylenbromid. Spaltet beim Erwärmen mit Aceton HBr und Brom ab.

β.β-Dibrom-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoyldibrommethan $C_{15}H_{10}O_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf Dibenzoylmethan (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3378; J. WISLICENUS, LÖWENHEIM, SCHMIDT, *A.* **308**, 248) oder [α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (J. W., L., SCH.). — Flache Prismen (aus Äther). — F: 94—95° (J. W., L., SCH.), 95° (DE N., v. P.). Schwer löslich (DE N., v. P.). — Beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat entsteht Diphenyltriketon (DE N., v. P.).

α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan, 4-Nitro-dibenzoylmethan $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von [4-Nitro-benzal]-acetophenon-dibromid (S. 445) mit $2^1/_2$—3 Mol.-Gew. alkoh. Kali und Einleiten von HCl in die gekühlte Lösung des Kaliumsalzes (WIELAND, *B.* **37**, 1151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (W.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Chloroform und Alkohol, kaum in Äther (W.). — Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (W.). Bei der Einw. nitroser Gase auf die äther. Lösung entsteht Phenyl-[4-nitro-phenyl]-triketon (S. 871) (W., BLOCH, *B.* **37**, 1532). Läßt sich mit Diazobenzolsulfonsäure kuppeln (W.).

Dimethylacetal des 4-Nitro-dibenzoylmethans $C_{17}H_{17}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 20 g [4-Nitro-benzal]-acetophenon-dibromid mit 50 ccm Methylalkohol und 35 g $20^0/_0$iger methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (WIELAND, *B.* **37**, 1151). — Farblose Tafeln (aus Alkohol oder Gasolin). F: 91°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird durch Säuren sofort in der Kälte, durch Alkalien beim Erwärmen in Methylalkohol und 4-Nitro-dibenzoylmethan zerlegt.

β-Nitro-α-oxo-γ-oximino-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan $C_{15}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[β-nitro-α-oxy-γ-oximino-α-phenyl-γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-äther $C_{30}H_{24}O_{13}N_6$ (s. u.) durch Ammoniak in äther. Lösung (W., *A.* **328**, 227). — Krystallisiert aus Benzol in Nadeln mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6, die bei 115° sintern und bei 131—132° unter Zers. schmelzen, aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137° (Zers.). Löslich in Aceton, heißem Chloroform und Methylalkohol, schwer löslich in heißem Äthylalkohol, kaum in Äther. Unlöslich in wäßr. Alkali. — Wird durch alkoh. Kalilauge unter Rotfärbung in Benzoesäure und 4.ω-Dinitro-acetophenon-oxim gespalten. Zerfällt beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Salzsäure in Benzoesäure, Hydroxylamin und 4.ω-Dinitro-acetophenon. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig ein krystallisierendes Phenylhydrazon, das leicht in das Oxim des 4.ω-Dinitro-acetophenons und Benzoylphenylhydrazin zerlegt wird.

Acetat $C_{17}H_{13}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem vorstehenden Oxim und Acetanhydrid in Gegenwart einer Spur konz. Schwefelsäure (W., *A.* **328**, 230). — Gelbliche Krusten (aus Methylalkohol). F: 158° (Zers.). — Sehr leicht spaltbar durch Alkali.

Bis-[β-nitro-α-oxy-γ-oximino-α-phenyl-γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-äther $C_{30}H_{24}O_{13}N_6 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(NO_2)\cdot C(OH)(C_6H_5)]_2O$. *B.* Neben [4.α-Dinitro-benzal]-acetophenon und Benzalacetophenondinitrür $C_6H_5\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bei der Einw. nitroser Gase auf eine gut gekühlte Lösung von Benzalacetophenon in Benzol (W., *A.* **328**, 222). — Krystalle (aus Äther + Gasolin). Zersetzt sich zwischen 125° und 130° je nach Art des Erhitzens. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Chloroform, kaum in Petroläthe . Löst sich in wäßr. Alkali und Ammoniak in der Kälte mit gelber Farbe, beim Erwärmen erfolgt Spaltung. — $KMnO_4$ oxydiert zu salpetriger Säure, CO_2, Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure, warme Salpetersäure erzeugt unter heftiger Reaktion Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure. Ferricyankalium spaltet schon nach kurzem Stehen salpetrige Säure ab. Mit Zinn und HCl bildet

sich neben viel NH_3 4-Amino-5-phenyl-3-[4-amino-phenyl]-isoxazol (Syst. No. 4383). Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt 4-Nitro-5-phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-isoxazol aus; die gleiche Spaltung bewirken Alkohol und Eisessig. Bei der Einw. von äther. Ammoniak entsteht β-Nitro-α-oxo-γ-oximino-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan.

3. Derivate des ***α.β-Dioxo-α.γ-diphenyl-propans*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder des ***α.γ-Dioxo-α.γ-diphenyl-propans*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (vgl. No. 1 u. No. 2).

α-Oxo-β-imino-α.γ-diphenyl-propan $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder **γ-Oxo-α-imino-α.γ-diphenyl-propan** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope **Aminobenzalacetophenone** $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenondibromid und alkoh. Ammoniak (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1181). Aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon und alkoh. Ammoniak (WATSON, *Soc.* **85**, 1323; vgl. KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 36). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97° (R., W.).

α-Oxo-β-imino-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder **α-Oxo-γ-imino-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan** $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope **Amino-{[4-nitro-benzal]-acetophenone}** $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1173. — *B.* Durch kurzes Erwärmen des [4-Nitro-benzal]-acetophenondibromids in heißem Alkohol mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbade (WIELAND, *B.* **37**, 1150). — Gelbbraune Krystalldrusen (aus Alkohol). F: 141°. Löslich in konz. Mineralsäuren.

4. ***α.γ-Dioxo-α.β-diphenyl-propan, Phenyl-benzoyl-acetaldehyd, ms-Formyl-desoxybenzoin*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen, β-Phenyl-β-benzoyl-vinylalkohol, ms-Oxymethylen-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und absol. Äther in ein gekühltes Gemenge von Desoxybenzoin und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* **22**, 3278). — Gelbliche Krystalle. F: 110°. Leicht löslich in Natronlauge und Soda. Wird durch $FeCl_3$ dunkelviolett gefärbt. Gibt mit Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***α.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan, α-Phenyl-α'-benzoyl-aceton, ω-Phenacetyl-acetophenon, Benzoyl-phenacetyl-methan*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylessigester, Acetophenon und Natrium in Äther (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **34**, 1483). — Prismen (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 54—56°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — $Cu(C_{16}H_{13}O_2)_2$. Graugrünliche Nadeln. F: 117° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan, α.β-Dibenzoyl-äthan, Diphenacyl, Succinophenon*** $C_{16}H_{14}O_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben γ.γ-Diphenyl-γ-butyrolacton durch Eintragen von 50 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 450 g Benzol bei 25—30° (AUGER, *Bl.* [2] **49**, 346; *A. ch.* [6] **22**, 313; vgl. CLAUS, *B.* **20**, 1375). Man läßt Phenacylbenzoylessigester mit 1½ Mol. wäßr.-alkoh. Kali in der Kälte 8—10 Tage stehen (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3056). Aus α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester beim Erwärmen mit 3%iger Natronlauge, beim Erhitzen mit Wasser auf 150—170° oder mit Alkohol auf 250° (KNORR, SCHEIDT, *B.* **27**, 1168). Durch Reduktion von niedrigschmelzendem Dibenzoyläthylen mit Zinkstaub (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3798) oder Jodwasserstoff (P., SCH., *B.* **35**. 173) in Eisessig. Aus „α- und β-Chlordiphenacyl" (Syst. No. 2677) durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol (P., STERN, *B.* **32**, 531; vgl. WIDMAN, *B.* **42**, 3264; *C.* **1910 I**, 1026). Bei 2—3-stdg. Kochen von 1 Tl. „β-Bromdiphenacyl", gelöst in 50 Tln. 96%igem Alkohol, mit 2—3 Tln. Magnesiumpulver (FRITZ, *B.* **29**, 1751). Durch Reduktion von „α- und β-Bromdiphenacyl" mit Zinkstaub und Alkohol (FRITZ, *B.* **28**, 3033; P., DEMELER, *B.* **29**, 2096). Aus „β-Joddiphenacyl" durch Reduktion mit Magnesium und Alkohol (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2413). Beim Behandeln von Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMAN, *B.* **20**, 3361). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (KA., P.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (KA., P.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin und Essigester (KA., P.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° entsteht 2.5-Diphenyl-furan (KA., P.). Mit P_2S_5 bei 160—180° entsteht 2.5-Diphenyl-

thiophen (KA., P.). Diphenacyl liefert bei Kondensation mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat ein nicht isolierbares 3.6-Diphenyl-dihydropyridazin (P., DENCKS, *B.* **36**, 495). — Die Lösung von Diphenacyl in konz. Schwefelsäure ist grün und färbt sich beim Erhitzen rotbraun mit blaugrüner Fluorescenz (KA., P.).

Dioxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von Diphenacyl mit Hydroxylamin und wäßr. Alkohol (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3057; AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 318). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (K., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin (K., P.).

α-Chlor-α.β-dibenzoyl-äthan, „γ-Chlordiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. auch WIDMAN, *B.* **42**, 3263. — *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine 40—50° warme Eisessiglösung der beiden Dibenzoyläthylene (S. 812) (PAAL, SCHULZE, *B.* **35**, 171). — Blättchen (aus Alkohol); sechsseitige Tafeln (aus Essigester). Schmilzt bei 141° unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Alkaliacetaten glatt niedrigschmelzendes Dibenzoyläthylen, mit Hydrazinhydrat 3.6-Diphenyl-pyridazin. Die Lösung in warmer konz. Schwefelsäure ist grün.

„α- und β-Chlordiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2Cl$ und Umwandlungsprodukte s. Syst. No. 2677.

α-Brom-α.β-dibenzoyl-äthan, „γ-Bromdiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. auch WIDMAN, *B.* **42**, 3263. — *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf niedrigschmelzendes Dibenzoyläthylen in Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **35**, 172). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). Schmilzt bei 139° unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. — Spaltet in Lösung langsam HBr unter Bildung von niedrigschmelzendem Dibenzoyläthylen ab. Gibt mit Hydrazinhydrat 3.6-Diphenyl-pyridazin. Die Lösung in warmer konz. Schwefelsäure ist grün.

„α- und β-Bromdiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2Br$ und Umwandlungsprodukte s. Syst. No. 2677.

α.β-Dibrom-α.β-dibenzoyl-äthan, α.β-Dibenzoyl-äthylendibromid $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr-]_2$. *B.* Aus den beiden Dibenzoyläthylenen und Brom in Eisessig (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3799; **35**, 175). Aus α.α'-Dibrom-succinylchlorid mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (R. MEYER, MARX, *B.* **41**, 2469). — Prismen (aus Eisessig). F: 178° (P., SCH.; R. MEY., MA.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform (P., SCH.). — Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Bisphenylhydrazon des Dibenzoyläthylens $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (MEY., MA.).

α-Jod-α.β-dibenzoyl-äthan, „γ-Joddiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2I = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. auch WIDMAN, *B.* **42**, 3263. — *B.* Durch Umsetzung von „γ-Chlordiphenacyl" mit KI in siedendem Alkohol, neben niedrigschmelzendem Dibenzoyläthylen (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2407). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Ziemlich löslich in Alkohol, leichter in Essigester, Chloroform, Benzol. — Zerfällt am Licht in niedrigschmelzendes Dibenzoyläthylen, Jod und Wasser. Wird von alkoh. Ammoniak verharzt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

„α- und β-Joddiphenacyl" s. Syst. No. 2677.

3. ***β.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan, Dibenzyldiketon, Diphenacetyl*** $C_{16}H_{14}O_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO-]_2$.

Über eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_2$, die vielleicht als **β.γ-Dioxo-α.δ-bis-[2-nitro-phenyl]-butan** $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO-]_2$ aufzufassen ist s. bei o-Nitro-phenylbrenztraubensäure, Syst. No. 1290.

4. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α.α-Dibenzoyl-äthan*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus α.γ-Dioxy-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan mit CrO_3 in Eisessig (ABELL, *Soc.* **79**, 931). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5—84°.

5. ***α.α'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dibenzyl, α.β-Dioxo-α.β-di-m-tolyl-äthan, Di-m-tolyl-diketon, 3.3'-Dimethyl-benzil, m-Tolil*** $C_{16}H_{14}O_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO-]_2$. *B.* Man erhitzt die Lösung von m-Toluylaldehyd in 60%igem Alkohol mit etwas wäßr. KCN-Lösung auf 60° und oxydiert das so erhaltene sirupöse 3.3'-Dimethyl-benzoin mit CrO_3 in Eisessig (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). — Gelbweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 103°.

6. ***α.α'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dibenzyl, α.β-Dioxo-α.β-di-p-tolyl-äthan, Di-p-tolyl-diketon, 4.4'-Dimethyl-benzil, p-Tolil*** $C_{16}H_{14}O_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO-]_2$. *B.* Bei $1^1/_2$—2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. p-Toluoin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit 2 Tln. konz. Salpetersäure (STIERLIN, *B.* **22**, 381). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

F: 104—105°. Löslich in Äther, Benzol und Eisessig. Die Lösung in absol. Alkohol wird beim Kochen mit Kali violett.

p-Tolildioxime $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) ***syn-p-Tolildioxim, α-p-Tolildioxim*** $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C$——— $C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (N·OH HO·N)[1]. *B.* Neben dem β-Dioxim beim Erhitzen von p-Tolil mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas HCl in Methylalkohol auf dem Wasserbade (STIERLIN, *B.* **22**, 382). — Blättchen oder Nädelchen. F: 217° (ST.). Wenig löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (ST.). — Liefert mit Schwermetallen komplexe Salze (Ditolylglyoximine) (TSCHUGAJEW, *Z. a. Ch.* **46**, 150; TSCH., SPIRO, *B.* **41**, 2221). — $Ni(C_{16}H_{15}O_2N_2)_2$. Braunrote Prismen (aus Alkohol-Chloroform) (TSCH., *Z. a. ch.* **46**, 150).

Diacetat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen des Dioxims mit Essigsäureanhydrid (STIERLIN, *B.* **22**, 382). — Prismen. F: 133—134°.

b) ***anti-p-Tolildioxim, β-p-Tolildioxim*** $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C-C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (HO·N N·OH)[1] *B.* Entsteht neben dem α-Dioxim beim Erhitzen von p-Tolil mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure in Methylalkohol auf dem Wasserbade (STIERLIN, *B.* **22**, 382). Durch Erhitzen des γ-Dioxims auf 200° (TSCHUGAJEW, SPIRO, *B.* **41**, 2221). — Feine Nadeln. F: 225° (ST.). Leicht löslich in Alkohol (ST.). — Gibt mit Schwermetallen keine komplexen Salze (TSCH., SP.).

Diacetat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Analog der α-Verbindung (STIERLIN, *B.* **22**, 382). — F: 144°.

c) ***amphi-p-Tolildioxim, γ-p-Tolildioxim*** $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C$——— $C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (N·OH N·OH)[1]. *B.* Aus Di-p-tolyl-furoxan in Alkohol durch Behandeln mit Zinkstaub + Eisessig (TSCHUGAJEW, SPIRO, *B.* **41**, 2220; vgl. PONZIO, *R. A. L.* [5] **15** II, 122; *G.* **36** II, 592). — Nädelchen (aus Chloroform) mit 1 Mol.-Chloroform, das an der Luft, rascher bei 130°, entweicht (T., S.). Die chloroformfreie Substanz sintert bei ca. 200°; F: 229—232° (T., S.). — Geht beim Erhitzen auf 200° in das β-Dioxim über (T., S.). Gibt mit Schwermetallen keine komplexen Salze (T., S.).

7. ***2¹.2¹'-Dioxo-2.2'-diäthyl-diphenyl, 2.2'-Diacetyl-diphenyl, o.o-Diacetophenon*** $C_{16}H_{14}O_2 = [CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-phenanthrendihydrid-(9.10) in 10 Tln. heißem Eisessig mit der berechneten Menge 10%iger wäßr. Chromsäurelösung (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 305). — Farblose Prismen oder Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-phenanthrendihydrid-(9.10).

Dioxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{16}H_{14}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2.2'-Diacetyl-diphenyl beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoh. Lösung (Z., T., *A.* **363**, 305). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***a.ε-Dioxo-a.ε-diphenyl-pentan, a.γ-Dibenzoyl-propan*** $C_{17}H_{16}O_2 = CH_2(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Glutarsäuredichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 358). Man kocht α.α'-Dibenzoyl-glutarsäureester 9 Stdn. mit 10%iger Kalilauge (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 216). Durch Oxydation von 1.2-Diphenyl-cyclopentandiol-(1.2) oder von 1.2-Diphenyl-cyclopentan mit CrO_3 in Eisessig (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1021, 1023). — *Darst.* Durch 2-stdg. Kochen von 40 g α.α'-Dibenzoyl-glutarsäureester mit 200 ccm Schwefelsäure (gleiche Volume konz. Schwefelsäure und Wasser) (J., M., *Soc.* **79**, 1017). — Nadeln (aus Petroläther), Blättchen (aus Alkohol). F: 62—63° (AU.), 67,5° (W., K.; J., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (AU.) und Chloroform, sehr wenig in Petroläther (W., K.). — Bei der Reduktion mit Natrium in ätherischer, über Wasser geschichteter Lösung entstehen 1.2-Diphenyl-cyclopentandiol-(1.2), α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-pentan und andere Produkte; bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in heißer alkoh. Lösung entsteht nur 1.2-Diphenylcyclopentandiol-(1.2) (J., M.; vgl. W., K.).

---

[1]) Vgl. Anm. S. 760.

Dioxim $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$.

a) Dioxim vom Schmelzpunkt 62°. *B.* Man löst das Diketon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol, fügt allmählich starke Sodalösung hinzu, verjagt den Alkohol und äthert aus (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 217). — Prismen (aus Petroläther).

b) Dioxim vom Schmelzpunkt 149—151°. *B.* Aus dem Diketon mit salzsaurem Hydroxylamin, Natriumacetat und Essigsäure auf dem Wasserbade (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 359). — Kurze Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig.

c) Dioxim vom Schmelzpunkt 161°. *B.* Wurde einmal an Stelle des Dioxims vom Schmelzpunkt 62° erhalten (W., K.). — Krystalle (aus warmem Äther). Weit weniger löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 62°.

2. ***a.a-Dibenzoyl-propan*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 75 g $AlCl_3$ in die Lösung von 50 g Äthylmalonsäuredichlorid in 500 g Benzol (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 351). Bei der Einw. von Äthyljodid in alkoh. Lösung auf Natriumdibenzoylmethan (SLUITER, *R.* **24**, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87° (AU.), 87—88° (SL.). Kp_{25}: 230° (AU.); Kp_{16}: 230—232° (SL.).

3. ***a.γ-Dioxo-a.γ-di-p-tolyl-propan, Di-p-toluyl-methan*** $C_{17}H_{16}O_2 = CH_2(CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Toluol, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Wird durch Kochen mit konz. Natronlauge in p-Toluylsäure und p-Acetyl-toluol zerlegt.

4. ***4¹.4¹'-Dioxo-4.4'-diäthyl-diphenylmethan, 4.4'-Diacetyl-diphenylmethan*** $C_{17}H_{16}O_2 = CH_2[C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Diphenylmethan, Acetylchlorid in CS_2 bei 0° in Gegenwart von $AlCl_3$, neben anderen Produkten (DUVAL, *C. r.* **146**, 342; *Bl.* [4] **7**, 789). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°. Kp_9: 259—260°; Kp_{15}: 270—271°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Geht bei der Einw. von Alkalihypobromit in Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') über. Bei 10 Minuten langer Einw. von farbloser Salpetersäure (D: 1,53) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei —10° entsteht 2.2'-Dinitro-4.4'-diacetyl-diphenylmethan, bei 24-stdg. Einw. entsteht 2.2'-Dinitrodiphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4').

Dioxim $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diacetyl-diphenylmethan und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Na_2CO_3 (D., *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 794). — Krystalle (aus Benzol). F: 210°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol.

2.2'-Dinitro-4.4'-diacetyl-diphenylmethan $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch 10 Minuten lange Einw. von farbloser Salpetersäure (D: 1,53) auf Diacetyldiphenylmethan in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei —10° (D., *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 794). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Äther, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Bildet bei der Oxydation mit Alkalihypobromit 2.2'-Dinitro-benzophenon-dicarbonsäure-(4.4').

Dioxim $C_{17}H_{16}O_6N_4 = CH_2[C_6H_3(NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. Gelblichweiße Krystalle (aus Essigsäure). F: 224°; löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (D., *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 795).

5. ***2.6-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.6)-dion-(4.8)*** $C_{17}H_{16}O_2$, s. Formel I, oder ***2.8-Dimethyl-9-phenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(2.7)-dion-(4.6)*** $C_{17}H_{16}O_2$, s. Formel II, „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenon". *B.*

```
      CH3·C—CH————CO                    CH3·C—CH————C·CH3
         ||    |       |                    ||    |      ||
I.      HC   CH·C6H5  CH          II.      HC   CH·C6H5  CH
         |     |       ||                   |     |       |
        OC—CH————C·CH3                     OC—CH————CO
```

Durch Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) in alkoh. Lösung mit Soda oder Pottasche oder mit wäßr. Kalilauge (1 : 100) (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2148). Aus 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (Syst. No. 801) und HCl in Alkohol (K., WERNER, *A.* **281**, 87; K., BIALON, *B.* **36**, 2145). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 151° (K.), 152° (K., W.), 154° (K., B.). Kp: 355° (K.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin (K., W.).

Dioxim $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_{17}H_{16}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) und Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Soda

(K., *B.* **36**, 2146). Durch 2-stdg. Kochen von „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenon" mit Hydroxylamin in sodaalkal. Lösung (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190—193°.

Über eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$, die vielleicht als stereoisomeres Dioxim des „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenons" aufzufassen ist, vgl. bei 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5), S. 870.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***a.ζ-Dioxo-a.ζ-diphenyl-hexan, a.δ-Dibenzoyl-butan*** $C_{18}H_{18}O_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 g Adipinsäurechlorid und 100 g Benzol (ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 372). Neben Propiophenon bei Einw. von Zink und Alkohol auf *a.β*-Dibrom-propiophenon (KOHLER, *Am.* **42**, 384). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 112° (K.).

Dioxim $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. Nadeln (aus Amylalkohol). F: 232°; schwer löslich in Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 384). — Behandelt man das Dioxim in absol. Äther mit PCl_5, kocht das Produkt mit Wasser und erhitzt das entstandene feste Produkt 8 Stdn. mit konz. Salzsäure auf 160°, so entsteht Adipinsäure (K.).

2. ***a.δ-Dioxo-a.δ-di-p-tolyl-butan, a.β-Di-p-toluyl-äthan*** $C_{18}H_{18}O_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Toluol und Bernsteinsäuredichlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (HOLLEMAN, *R.* **6**, 76; CLAUS, *B.* **20**, 1377), neben Di-p-tolyl-succinid $\begin{matrix} H_2C-C(C_6H_4\cdot CH_3)_2 \\ H_2C\text{---------}CO \end{matrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2467) (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 115). Aus Di-p-toluyl-furoxan durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (H.; C.), 161° (L., D.). Nicht flüchtig (H.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol (H.), schwer in Äther (L., D.). — Wird von verd. Salpetersäure zu p-Toluylsäure oxydiert (C.). Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung ein Gemisch der Säuren $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ und $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (L., D.). Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 2.5-Di-p-tolyl-furan (H.). Beim Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht 2.5-Di-p-tolyl-pyrrol (H.). P_2S_5 erzeugt 2.5-Di-p-tolyl-thiophen (H.).

3. ***a.γ-Dioxo-β-methyl-a.γ-di-p-tolyl-propan, a.a-Di-p-toluyl-äthan*** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 698. — *B.* Aus Methylmalonsäure-dichlorid, Toluol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Kp_{20}: 240—250°.

4. ***β.δ-Dioxo-γ-benzhydryl-pentan, a-Benzhydryl-a-acetyl-aceton*** $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Benzhydrol und Acetylaceton (F., *C. r.* **145**, 1291). — F: 116° (Quecksilberbad).

8. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O_2$.

1. ***a.η-Dioxo-a.η-diphenyl-heptan, a.ε-Dibenzoyl-pentan*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Kochen von *a.ε*-Dibenzoyl-capronsäure-ester mit alkoh. Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 347). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 67—68°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Mäßig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. — Liefert mit P_2O_5 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen (S. 508) (K., P., *Soc.* **57**, 28).

Dioxim $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 175—176°; sehr schwer löslich in heißem Benzol (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 349).

2. ***β.δ-Dioxo-γ.γ-dibenzyl-pentan, a.a-Dibenzyl-a-acetyl-aceton*** $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)_2$.

***a.a*-Bis-[2-nitro-benzyl]-*a*-acetyl-aceton** $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der p-Verbindung (s. u.) (MECH, *C. r.* **143**, 753). — Prismen. F: 123°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform.

***a.a*-Bis-[4-nitro-benzyl]-*a*-acetyl-aceton** $C_{19}H_{18}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen p-Nitro-benzylchlorid und Acetylaceton-natrium in alkoh. Lösung (MECH, *C. r.* **143**, 751). — Krystalle. F: 229°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Aceton und Chloroform.

3. ***a.γ-Dioxo-a.γ-bis-[4-äthyl-phenyl]-propan*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2(CO\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthylbenzol, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL,

AUGER, *Bl.* [3] **9**, 700). — Nadeln (aus Alkohol). F: 42°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt. — Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in p-Äthyl-benzoesäure und p-Äthyl-acetophenon.

4. ***a.γ-Dioxo-a.γ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2[CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus m-Xylol, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 701). — Prismen. F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol mahagonirot.

5. ***a.γ-Dioxo-a.γ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2[CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus p-Xylol, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 702). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Ligroin. Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol rotviolett.

6. ***a.γ-Dioxo-a.γ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_2[CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus o-Xylol, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 700). — F: 138°. Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol braun.

7. ***β.δ-Dioxo-γ-[4-methyl-benzhydryl]-pentan, a-[4-Methyl-benzhydryl]-a-acetyl-aceton*** $C_{19}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus 4-Methyl-benzhydrol und Acetylaceton (F., *C. r.* **145**, 1292). — F: 104—106°.

9. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***a.ϑ-Dioxo-a.ϑ-diphenyl-octan, a.ζ-Dibenzoyl-hexan*** $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt 20 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Korksäuredichlorid und 400 g Benzol ein (ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 389). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 83—85°.

Dioxim $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_6\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. F: 192—193° (É.).

2. ***a.δ-Dioxo-a.δ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan, a.β-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-äthan*** $C_{20}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus m-Xylol, Bernsteinsäuredichlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **20**, 1375). — Nadeln. F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. — Liefert bei der Oxydation 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

Dioxim $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2-]_2$. F: 140° (CL.).

3. ***a.δ-Dioxo-a.δ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan, a.β-Bis-[2.5-dimethyl-benzoyl]-äthan*** $C_{20}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus p-Xylol, Bernsteinsäuredichlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **20**, 1378). — Nadeln. F: 123°.

4. ***β.η-Dioxo-δ.ε-diphenyl-octan, β.γ-Diphenyl-a.δ-diacetyl-butan*** $C_{20}H_{22}O_2 = [CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Entsteht neben Benzylaceton bei allmählichem Eintragen von 160 g Aluminiumamalgam in die Lösung von 100 g Benzylidenaceton in 500 ccm absol. Äther (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 383). — Säulen (aus Eisessig). Triklin (KLAUTZSCH, *B.* **29**, 384). F: 161°; Kp: 335—340°; Kp_{10}: 221—222° (HA., E., *B.* **29**, 384). 1 g löst sich in 17,5 ccm heißem Alkohol und in 400 ccm Alkohol von 15°; schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin (HA., E., *B.* **29**, 384). — Bei der Reduktion mit Zink + alkoh. Salzsäure entsteht 1.2-Dimethyl-4.5-diphenyl-cyclohexan (HA., E., *B.* **29**, 2122). Mit konz. Salpetersäure entsteht ein Gemisch zweier Dinitrobenzile (HA., E., *B.* **29**, 2124). Beim Erhitzen mit Brom entstehen 4.4'.x.x.x.x-Hexabrom-dibenzyl, *a.a.γ.ζ.ϑ.ϑ*-Hexabrom-*β.η*-dioxo-*δ.ε*-diphenyl-octan, Tetrabromaceton und Pentabromaceton (HA., E., *B.* **29**, 2126). Unter dem Einfluß von Natriumäthylat erfolgt Kondensation zu 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-äthylon-cyclopenten-(1) (S. 509) (HA., E., *B.* **29**, 386; HA., HÜBNER, *A.* **296**, 301).

Dioxim $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 200°; F: 235—237° (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* **29**, 385).

a.a.γ.ζ.ϑ.ϑ-**Hexabrom-*β.η*-dioxo-*δ.ε*-diphenyl-octan** $C_{20}H_{16}O_2Br_6 = [CHBr_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 2—3-stdg. Erhitzen von 2 g *β.η*-Dioxo-*δ.ε*-diphenyl-octan mit 40 ccm Eisessig und 8 g Brom auf 130° (H., E., *B.* **29**, 2126). — Nädelchen (aus heißem Eisessig). F: 190—191°. 1 g löst sich in 20 ccm siedendem Eisessig. Sehr wenig löslich in Alkohol.

5. ***a.a'-Dioxo-4.4'-diisopropyl-dibenzyl, Bis-[4-isopropyl-phenyl]-diketon, 4.4'-Diisopropyl-benzil, Cuminil*** $C_{20}H_{22}O_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO-]_2$. *B.* Bei 6—8 Minuten langem Einleiten von trocknem Chlor in 2 g auf dem Wasserbade geschmolzenes Cuminoin $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$ (BÖSLER, *B.* **14**, 325). Man behandelt

Cuminoin mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* **14**, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 84° (B.). Destilliert unzersetzt (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroin (B.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali, glatter beim Schmelzen mit Kali, Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$ (Syst. No. 1089) (B.). Wird durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure zu Cuminoin reduziert (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Beim Kochen mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht das Disemicarbazon und 3-Oxy-5.6-dicumyl-1.2.4-triazin (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 275).

Cuminildioxime $C_{20}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***syn-Cuminildioxim, α-Cuminildioxim*** $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C \text{———} C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $N\cdot OH \quad HO\cdot N$ (mit $\|$ zwischen C und N). Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1680[1]). — *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von Cuminil (gelöst in Methylalkohol) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 2—3 Tropfen Salzsäure (HOFFMANN, *B.* **23**, 2065). — Blätter. F: 249°; fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (H.). — Geht durch Erhitzen mit absol. Alkohol auf 140° in das β-Dioxim über (H.). Bildet mit Schwermetallen charakteristisch gefärbte komplexe Salze (Glyoximine) (TSCH.). — $Ni(C_{20}H_{23}O_2N_2)_2$. Bräunlichrote Nädelchen von grünlichem Oberflächenschimmer. Unlöslich in Wasser und Alkohol (TSCH.).

Diacetat $C_{24}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)—]_2$. F: 127°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig (HOFFMANN, *B.* **23**, 2065).

b) ***anti-Cuminildioxim, β-Cuminildioxim*** $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C—C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ / $HO\cdot N \quad N\cdot OH$ (mit $\|$ zwischen C und N). Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1680[1]). — *B.* Bei 10—12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. α-Cuminildioxim mit 2 Tln. absol. Alkohol auf 140° (HOFFMANN, *B.* **23**, 2066). — Nadeln. F: 227° (H.). Leicht löslich in Alkohol (H.). Bildet mit Schwermetallen keine komplexen Salze (T.). — Das Diacetat ist sirupförmig.

Cuminildisemicarbazon $C_{22}H_{28}O_2N_6 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)—]_2$. *B.* Aus 2 g Cuminil, 1,8 g Kaliumacetat in 40 g Alkohol und 1,8 g salzsaurem Semicarbazid in 10 g Wasser beim Kochen, neben 3-Oxy-5.6-dicumyl-1.2.4-triazin (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 275). — Blättchen (aus Eisessig + Wasser). F: 251—252°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin. Unlöslich in Natronlauge.

10. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{24}O_2$.

1. ***α.ι-Dioxo-α.ι-diphenyl-nonan, α.η-Dibenzoyl-heptan*** $C_{21}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 g Azelainsäuredichlorid und 200 g Benzol (ÉTAIX, *A. ch.* [7] **9**, 399). — Krystallinisch. F: 44°.

2. ***α.γ-Dioxo-β-äthyl-α.γ-bis-[4-äthyl-phenyl]-propan, α.α-Bis-[4-äthyl-benzoyl]-propan*** $C_{21}H_{24}O_2 = C_2H_5\cdot CH(CO\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Äthylmalonsäuredichlorid, Äthylbenzol und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *C. r.* **110**, 197; AU., *A. ch.* [6] **22**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89° (B., AU.; AU.). — Wird von Alkalien in p-Äthyl-benzoesäure und Propyl-[4-äthyl-phenyl]-keton zerlegt (B., AU.).

3. ***α.γ-Dioxo-α.γ-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan*** $C_{21}H_{24}O_2$ = $CH_2[CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Mesitylen, Malonsäuredichlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **9**, 702). — F: 96—97°.

11. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{26}O_2$.

1. ***α.κ-Dioxo-α.κ-diphenyl-decan, α.ϑ-Dibenzoyl-octan*** $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Sebacinsäuredichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 363). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89°.

2. ***α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-butan, α.δ-Dioxo-α.δ-dipseudocumyl-butan, α.β-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzoyl]-äthan*** $C_{22}H_{26}O_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2—]_2$. *B.* Aus Pseudocumol, Bernsteinsäuredichlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *B.* **20**, 1378). — Krystalle. F: 120°. — Liefert bei der Oxydation 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 760.

3. ***γ.ϑ-Dioxo-ε.ζ-diphenyl-decan, β.γ-Diphenyl-α.δ-dipropionyl-butan*** $C_{22}H_{26}O_2$ = $[CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben viel Äthyl-β-phenäthyl-keton bei der Reduktion des Äthyl-styryl-ketons mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HARRIES, MÜLLER, *B.* **35**, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°.

4. ***2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinon*** $C_{22}H_{26}O_2$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}CH=\!=\!=C(CH_3)\\C[CH(CH_3)_2]:CH\end{smallmatrix}\!>\!C:CH\cdot CH:C\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3)=\!=\!=CH\\CH:C[CH(CH_3)_2]\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von α.β-Di-thymolyl-äthylen (Bd. VI, S. 1031) in schwachem Alkohol mit wenig Soda oder Ammoniumcarbonat und dann mit rotem Blutlaugensalz (JÄGER, *Soc.* **31**, 263). — Dunkelrote Krystalle (aus Chloroform). F: 215°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich nur in Chloroform leicht auf. — Wird von Säuren und Alkalien rasch zersetzt. Wird von SO_2, oder besser von einem Gemenge von Zinkstaub und Essigsäure leicht in α.β-Dithymolyl-äthylen zurückverwandelt.

Verbindung mit α.β-Di-thymolyl-äthylen, Chinhydron aus 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinon $C_{44}H_{54}O_4 = C_{22}H_{26}O_2 + C_{22}H_{28}O_2$. *B.* Aus α.β-Dithymolyl-äthylen in schwachem Alkohol mit rotem Blutlaugensalz (JÄGER, *Soc.* **31**, 263). Beim Eindampfen einer Lösung von α.β-Di-thymolyl-äthylen in Chloroform mit 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-stilbenchinon (J.). — Feine grüne Nadeln. F: 214—215°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Toluol und Chloroform.

12. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{38}O_2$.

1. ***γ.ϑ-Dioxo-ε.ζ-bis-[4-isopropyl-phenyl]-decan*** $C_{28}H_{38}O_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus α-Methyl-α'-cuminal-aceton durch Reduktion (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. ***β.η-Dioxo-γ.ζ-dimethyl-δ.ε-bis-[4-isopropyl-phenyl]-octan*** $C_{28}H_{38}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH[CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Methyl-α-cuminal-aceton durch Reduktion (HARRIES, WARUNIS, *A.* **330**, 263). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145,5° (korr.).

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. ***1.2-Dioxo-anthracen-dihydrid-(1.2), Anthrachinon-(1.2)*** $C_{14}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1422. — *B.* Durch Oxydation von 2-Oxy-1-amino-anthracen mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung (L., *B.* **27**, 1438; *A.* **342**, 80) oder mit Eisenchlorid (L., *A.* **342**, 80). Durch Oxydieren von salzsaurem 1-Oxy-2-amino-anthracen oder seiner Triacetylverbindung mit Eisenchlorid (DIENEL, *B.* **39**, 930). — Orangefarbige Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol); dunkelbraune Prismen (aus Benzol). Bräunt sich bei 160° (L., *A.* **342**, 83), schmilzt unter Zersetzung bei 185—190° (L.; D.). Sublimiert nicht (L., *A.* **342**, 83). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, löslich in ca. 35 Tln. 95⁰/₀igem Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Chloroform (L., *A.* **342**, 82). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig, durch SO_2 oder durch $SnCl_2$ und Salzsäure in 1.2-Dioxy-anthracen übergeführt (L., *B.* **36**, 4020; *A.* **342**, 87). Verd. Salpetersäure in Eisessig liefert ein carminrotes Nitroderivat (L., *A.* **342**, 83). Gibt mit Anilin in der Kälte 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4), bei 100° 2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) (L., *A.* **344**, 78, 84, 89). Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig entsteht leicht 1.2-Anthraphenazin (L., *A.* **342**, 83). — Anthrachinon-(1.2) löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (L., *A.* **342**, 82).

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2-oxy-anthracen, 1-Nitroso-anthrol-(2)** $C_{14}H_9O_2N$ = $O:C_{14}H_8:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{14}H_8\cdot NO$. *B.* Aus 2-Oxy-anthracen mit Zinkchlorid und Natriumnitrit in Alkohol oder mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (L., *A.* **342**, 69). — Orangefarbige oder braune Nadeln. Zersetzt sich bei 188°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in siedendem Amylalkohol. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure oder H_2S und Alkali entsteht 2-Oxy-1-amino-anthracen. — Schwefelsäure löst indigoblau. — $NaC_{14}H_8O_2N$. Gelbgrüne Blättchen. Wird von Wasser zersetzt. — $KC_{14}H_8O_2N$. Grüne Blättchen (aus Alkohol). Wird von Wasser zersetzt.

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(1)-methyläther $C_{15}H_{11}O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthyläther (L., *A.* **342**, 73). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 129—130°.

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(1)-äthyläther $C_{16}H_{13}O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Anthrachinon-(1.2)-oxims-(1) in Alkohol + Äther mit Äthyljodid (L., *A.* **342**, 72). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 143°.

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1-oxy-anthracen, 2-Nitroso-anthrol-(1)** $C_{14}H_9O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot OH$ bezw. $HO:C_{14}H_8\cdot NO$. *B.* Neben Anthrachinon-(1.4)-monoxim beim Kochen von 1-Oxy-anthracen mit Natriumnitrit und Zinkchlorid in wäßr. Alkohol (DIENEL, *B.* **39**, 927). — Braunrote oder orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — Wird von Zinnchlorür zu 1-Oxy-2-amino-anthracen reduziert. — $NaC_{14}H_8O_2N$. Gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln oder Blättchen, die von Wasser zerlegt werden. — $KC_{14}H_8O_2N$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Alkohol; dissoziiert in wäßr. Lösung. — $Zn(C_{14}H_8O_2N)_2$. Tief dunkelrotes, krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(2)-methyläther $C_{15}H_{11}O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des in Alkohol oder Äther suspendierten Silbersalzes des Anthrachinon-(1.2)-oxims-(2) mit Methyljodid (DIENEL, *B.* **39**, 929). — Goldgelbe Nadeln. F: 134°.

Anthrachinon-(1.2)-oxim-(2)-äthyläther $C_{16}H_{13}O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des in Alkohol oder Äther suspendierten Silbersalzes des Anthrachinon-(1.2)-oxims-(2) mit Äthyljodid (DIENEL, *B.* **39**, 929). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

2. ***1.4-Dioxo-anthracen-dihydrid-(1.4), Anthrachinon-(1.4)*** $C_{14}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert Anthrachinon-(1.4)-monoxim mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und oxydiert das entstandene schwer lösliche Zinndoppelsalz des 1-Oxy-4-amino-anthracens mit Eisenchlorid (DIENEL, *B.* **39**, 931). Man kuppelt 1-Oxy-anthracen mit Diazobenzolsulfonsäure, reduziert den erhaltenen Azofarbstoff in alkal. oder saurer Lösung mit fein verteilten Metallen und oxydiert das entstandene salzsaure 1-Oxy-4-amino-anthracen mit $FeCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* **39**, 1717). Durch Oxydation des salzsauren 1.4-Diamino-anthracens mit $FeCl_3$ (PISOVSCHI, *B.* **41**, 1436). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich nach Schwärzung von 190° an (HASLINGER, *B.* **39**, 3537), bei 206° (D.; H.), 208° (L.); schwärzt sich bei 210° und schmilzt bei 218° unter Zersetzung (P.). — Durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung erhält man 1.4-Diacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1032) (D.; HA.).

Anthrachinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-1-oxy-anthracen, 4-Nitroso-anthrol-(1)** $C_{14}H_9O_2N = O:C_{14}H_8:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_{14}H_8\cdot NO$. *B.* Neben Anthrachinon-(1.2)-oxim-(2) beim Kochen von 1-Oxy-anthracen in Alkohol mit Natriumnitrit und Zinkchlorid in Wasser (DIENEL, *B.* **39**, 928). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol), die sich bei 205° dunkel färben und bei 233° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die gelbbraunen Alkalisalze dissoziieren beim Befeuchten mit Wasser oder Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau.

3. ***9.10-Dioxo-anthracen-dihydrid-(9.10), Anthrachinon-(9.10)***, gewöhnlich schlechthin ***Anthrachinon*** genannt $C_{14}H_8O_2 =$ [Strukturformel]

Bildung.

Bei der Oxydation von Anthracen mit Salpetersäure (LAURENT, *A. ch.* [2] **60**, 220; **72**, 422; *A.* **34**, 293; ANDERSON, *A.* **122**, 301; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 264, 284; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **9**, 241). Aus Anthracen durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **106**, 287; *J.* **1868**, 406; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 285). Man leitet in das siedende Gemisch von 1 Tl. Anthracen in 4—6 Tln. Alkohol Chlor ein oder fügt Brom hinzu; nach einiger Zeit entsteht eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung von Halogen plötzlich das gebildete Anthrachinon ausscheidet (CLAUS, *B.* **10**, 926). Aus Anthracen mit gasförmigem Stickstoffdioxyd in Eisessiglösung (LEEDS, *Am. Soc.* **2**, 424) sowie mit flüssigem Stickstoffdioxyd (FRANKLAND, FARMER, *Soc.* **79**, 1363). Beim Erhitzen von Anthracen in Mischung mit den aus Stickoxyden und schwach basischen Metalloxyden (wie ZnO und CuO) gebildeten Verbindungen auf 250—300°, während durch oder über die Mischung Luft oder Sauerstoff geleitet wird (Chem. Fabr. Grünau, D. R. P. 215335; *C.* **1909** II, 1906). Aus Anthracen durch Einw. von Cerisulfat in Gegenwart von 20%iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 158609; *C.* **1905** I, 840), sowie durch Einw. von

Manganisalzen (LANG, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73). Aus Anthracen durch Oxydation mit Luft in Gegenwart von Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* **1908** II, 1750). Aus Anthracen durch Oxydation mit Luft in Gegenwart von Wasserdampf mit Vanadinoxyd als Katalysator (WALTER, D. R. P. 168291; *C.* **1906** I, 1199). Aus Anthracen durch elektrolytische Oxydation bei Gegenwart von Cerverbindungen (Höchster Farbw., D. R. P. 152063; *C.* **1904** II, 71; vgl. FONTANA, PERKIN, *El. Ch. Z.* **11**, 99) oder in Gegenwart von Vanadinverbindungen (Höchster Farbw., D. R. P. 172654; *C.* **1906** II, 724). Beim Überleiten von Phenyl-o-tolyl-keton über mäßig erhitztes Bleioxyd in reichlicher Menge (BEHR, VAN DORP, *B.* **6**, 754). Bei der Oxydation von Phenyl-o-tolyl-keton mit MnO_2 und Schwefelsäure in geringer Menge (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 18). Bei der Destillation von Benzoesäure mit P_2O_5 in geringer Menge (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 579). In geringer Menge bei der Destillation von Calciumbenzoat (neben dem als Hauptprodukt entstehenden Benzophenon) (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 908). Bei der trocknen Destillation von phthalsaurem Kalk (PANAOTOVITS, *B.* **17**, 313). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phthalylchlorid und Benzol mit Zinkstaub auf 220° im Druckrohr (PICCARD, *B.* **7**, 1785). Aus Phthalylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 90° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 523). Aus o-Benzoyl-benzoesäure bei der Destillation für sich (ULLMANN, *A.* **291**, 24), beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 200° (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 578), ferner beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (PERKIN, *Soc.* **59**, 1012). Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1) oder Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) oder Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) durch Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber (BAYER & Co., D. R. P. 160104; *C.* **1905** I, 1447). Aus Anthranol (S. 473) mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* **212**, 8 Anm.) oder mit CrO_3 in Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **212**, 8; O. FISCHER, H. SCHMIDT, *B.* **27**, 2789).

Darstellung.

Im kleinen. Man tröpfelt in die heiße Lösung von Anthracen in Eisessig allmählich eine Lösung von überschüssigem Chromtrioxyd in Eisessig und fällt dann mit Wasser oder man fügt 2 Tle. Kaliumchromat zu der warmen Eisessiglösung des Anthracens und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 285). — Im großen. Man läßt zu einer auf 75° vorgewärmten Mischung von 150 kg Anthracen und 3—4 cbm Wasser unter stetem Rühren und weiterem Erhitzen bis auf 95° 2 cbm einer Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ in verd. Schwefelsäure, welche im Liter 100 g CrO_3 und 250—300 g H_2SO_4 enthält, im Laufe von 12—16 Stdn. fließen. Das abfiltrierte und ausgewaschene Anthrachinon wird durch Sublimation gereinigt (POHL in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 197). Ältere Verfahren: KOPP, *J.* **1878**, 1188; FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 301—302.

Reinigung des Anthrachinons durch Krystallisieren aus Nitrobenzol oder Anilin: SADLER & Co., DRIEDGER, D. R. P. 137495; *C.* **1903** I, 108. Reinigung mittels flüssigen Schwefeldioxyds: BAYER & Co., D. R. P. 68474; *Frdl.* **3**, 194.

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). Rhombisch bipyramidal (FRIEDLÄNDER, *J.* **1879**, 587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 442). F: 273° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 286), 275° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* **5**, 908), 286° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Kp: 379—381° (korr.) (RECKLINGHAUSEN, *B.* **26**, 1515). Sublimiert in gelben Nadeln (ANDERSON, *A.* **122**, 302; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 286). Verdampfung und Sublimation im Hochvakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 237, 257; HANSEN, *B.* **42**, 214. D_4 (fest): 1,419—1,438 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1071). Sehr wenig löslich in Äther, etwas reichlicher in heißem Benzol, wenig in kaltem (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 286). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 0,05 Tle. und bei Siedehitze 2,249 Tle., 100 Tle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Tle. und bei 100° 2,56 Tle. (v. BECHI, *B.* **12**, 1978). Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 284. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1547,9 Cal., bei konstantem Druck: 1548,5 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 514; *A. ch.* [7] **21**, 562). Zeigt, im Gegensatz zu Anthracen, in indifferenten Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol) keine Fluorescenz (LIEBERMANN, *B.* **13**, 914). Die alkoh. Lösung zeigt bei tiefer Temperatur (flüssiger Luft) grüne Phosphorescenz (KOWALSKI, *C. r.* **145**, 1271). Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 511. Anthrachinon ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58).

Chemisches Verhalten.

Anthrachinon ist sehr beständig (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 286). Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Alkalilösungen unter Zusatz von Alkalichlorat, Alkalinitrat oder Natriumchromat entsteht Alizarin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186526; *C.* **1907** II, 1133). Anthra-

chinon löst sich in konz. Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt (ANDERSON, *A.* **122**, 302). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure tritt anfangs geringe Kohlendioxydentwicklung, zum Schluß heftige Entwicklung von Schwefeldioxyd auf (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **137**, 263). Erwärmt man Anthrachinon mit flüssigem Schwefeltrioxyd mehrere Tage auf höchstens 50°, gießt nach Verdünnen mit Schwefelsäuremonohydrat auf Eis und erhitzt zum Kochen, so erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 65182; *Frdl.* **3**, 207; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 101220; *Frdl.* **5**, 263; *C.* **1899** I, 959). Anthrachinon wird, in 10 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst, durch ca. 2 Tle. Ammoniumpersulfat zu 2-Oxy-anthrachinon, bei Verwendung von 6—7 Tln. Ammoniumpersulfat zu Alizarin, Chinizarin und Purpurin oxydiert (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 89, 90). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat auf 180° entsteht Chinizarin, bei Gegenwart von Metarsensäure Purpurin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153129; *C.* **1904** II, 751). Durch Oxydation mit $KClO_4$ in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 277). Oxydiert man Anthrachinon in schwach rauchender Schwefelsäure durch den elektrischen Strom bei 20—50°, so erhält man ein Schwefelsäurederivat des 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon, das durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé in das Hexaoxyanthrachinon übergeführt wird (BAYER & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Anthrachinon gibt beim Erhitzen mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 1 Tl. krystallisierte Borsäure auf 260—280° erst Chinizarin und bei längerer Einw. Purpurin (BAYER & Co., D. R. P. 81960; *Frdl.* **4**, 274). Die Bildung von Chinizarin durch Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Borsäure wird durch Zusatz von Quecksilberoxyd wesentlich erleichtert (BAYER & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905** II, 864). Fügt man zu einer Lösung von 14 kg $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure 10 kg Anthrachinon und 10 kg krystallisierte Borsäure, erhitzt auf 220—230°, gießt in Wasser und kocht auf, so erhält man Chinizarin (BAYER & Co., D. R. P. 81245; *Frdl.* **4**, 296). Durch Erhitzen des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure von 75—95% Anhydridgehalt unter Zusatz von Borsäure auf Temperaturen von 60—120° erfolgt stufenweise Hydroxylierung zu Anthrarufin und wenig Chinizarin, weiter zu einem Trioxyanthrachinon (vermutlich Oxychrysazin), Alizarinbordeaux und 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 101220; *Frdl.* **5**, 263; *C.* **1899** I, 959). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt, Borsäure und Quecksilber auf 130—135° entsteht 1.2.4-Trioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 1578) (BAYER & Co., D. R. P. 172688; *C.* **1906** II, 646). Sulfurierung des Anthrachinons s. S. 784. — Beim Erhitzen von Anthrachinon mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperatur werden Anthron (Anthranol, S. 473) und Anthracen gebildet (WILLGERODT, *B.* **20**, 2470). Anthrachinon in siedendem Alkohol gibt mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ Anthrahydrochinon (Oxanthranol; Syst. No. 753) (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3563; *J. pr.* [2] **76**, 138). Liefert beim Einleiten von HI in die benzolische Lösung die Anthranolverbindung $2C_{14}H_{10}O + 2HI + I_2$ (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1790; vgl. LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3342). Gibt mit Eisessig + HI braune Nadeln, die sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Jod und Bildung von Anthranol zersetzen und auch bei der Einw. von Benzol, Äther, Alkohol sowie Disulfitlauge Anthranol liefern (LAGODZINSKI, *B.* **38**, 2302). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und weißem Phosphor im Druckrohr auf 150° erhält man Anthracen neben wenig Anthracen-dihydrid-(9.10) (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 287). Bei 1-stdg. Kochen von Anthrachinon mit 4—5 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) und $^1/_3$ Tl. rotem Phosphor entsteht fast quantitativ Anthracen-dihydrid-(9.10) (LIEB., TOPF, *B.* **9**, 1201; *A.* **212**, 5). Verwendet man weniger Phosphor und Jodwasserstoffsäure einer Dichte von höchstens 1,75 und unterbricht die Reaktion nach ca. $^1/_4$ Stde., so erhält man Anthranol (LIEB., TOPF, *B.* **9**, 1202; *A.* **212**, 6). Anthrachinon gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen (GR., LIEB., *A. Spl.* **7**, 287; v. BECHI, *B.* **12**, 1977). Erwärmt man 50 g Anthrachinon mit 100 g Zinkstaub 300 ccm Ammoniak und 200 ccm Wasser 5 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man 9.10-Dihydro-anthranol-(9) (Bd. VI, S. 697) (v. PERGER, *J. pr.* [2] **23**, 140) neben „Anthrapinakon" $C_{28}H_{22}O_2$ (Bd. VI, S. 1065) (K. SCHULZE, *B.* **18**, 3034). Beim Erwärmen von 1 Tl. Anthrachinon, angerieben mit möglichst wenig 50%igem Alkohol, mit 2 Tln. Zinkstaub und 30 Tln. 50%iger Natronlauge erhält man Anthrahydrochinon (GR., LIEB., *A.* **160**, 127; LIEB., *A.* **212**, 65). Anthrachinon gibt beim Erwärmen mit dem halben Gewicht 10%iger Natronlauge und überschüssigem Zinkpulver auf 160° unter Druck 10.10'-Dioxy-dianthranyl-(9.9') (S. 846) (H. MEYER, *B.* **42**, 143; *M.* **30**, 166). Bei kurzem Aufkochen von Anthrachinon mit 10—15 Tln. Essigsäureanhydrid, 2 Tln. Natriumacetat und 3 Tln. Zinkstaub entsteht Anthrahydrochinon-diacetat (Bd. VI, S. 1034) (LIEB., *B.* **21**, 1172). Kocht man 10 g Anthrachinon mit 400—500 g Eisessig und 25 g Zinn unter Zusatz von ca. 10 ccm rauchender Salzsäure $^1/_4$ Stde., so bildet sich Anthranol (S. 473) (LIEB., GIMBEL, *B.* **20**, 1854). Erhitzt man einen dünnflüssigen Brei von 10 g Anthrachinon und Eisessig mit 40 g Zinn unter Zusatz von rauchender Salzsäure (die halbe Menge des angewandten Eisessigs) 1 Stde. zum

Kochen, so erhält man Dianthranyl (Bd. V, S. 754) (LIEB., GI., *B.* **20**, 1855). Anthrachinon wird in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur (20—40°) durch metallisches Kupfer oder Aluminium zu Anthranol reduziert (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Bei höherer Temperatur (100—120°) liefert Anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Aluminium oder Kupfer einen braunen Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 203436; *C.* **1908** II, 1756). Anthrachinon wird sowohl durch äthylalkoholisches als methylalkoholisches Kali beim Erhitzen in Wasserstoff unter Bildung von Anthrahydrochinonkalium reduziert (SCHOLL, STEGMÜLLER, *B.* **40**, 929 Anm. 1). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Ammoniumformiat auf 250° entsteht ausschließlich Anthracen (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 336). — Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 Mol.-Gew. PCl_5, die mit 4 Tln. $POCl_3$ gemischt sind, auf 140—145° entsteht hauptsächlich 9.10.x-Trichlor-anthracen (Bd. V, S. 664) neben 9.9.10.10-Tetrachlor-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 641) und anderen Produkten (RADULESCU, *C.* **1908** II, 1032; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 126). Erhitzt man Anthrachinon mit 3—$3^1/_2$ Mol.-Gew. PCl_5 auf 175—180°, so erhält man 2 stereoisomere 1.2.3.4.9.10-Hexachlor-anthracen-tetrahydride-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 611) (RADULESCU, *C.* **1908** II, 1032). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit der berechneten Menge $SbCl_5$ auf 100° erhält man ein x.x-Dichlor-anthrachinon (S. 788) (DIEHL, *B.* **11**, 179). Durch längeres Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ im Druckrohr auf 180° entsteht ein Trichloranthrachinon vom Schmelzpunkt 284—290° (S. 788) (DIEHL, *B.* **11**, 180). Brom ist in der Kälte ohne Wirkung auf Anthrachinon; erhitzt man Anthrachinon mit der berechneten Menge Brom im Druckrohr auf 100°, so erhält man α-Dibromanthrachinon (S. 790) (GR., LIEB., *A. Spl.* **7**, 288). Besser gewinnt man dieses durch Erhitzen von Anthrachinon mit $1^1/_2$—2 Tln. Brom und etwas Jod im Druckrohr auf 160° (DIEHL, *B.* **11**, 181). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod im Druckrohr auf 350° erhält man eine fast ganz verkohlte Masse, aus der eine geringe Menge Pentabromanthrachinon isoliert werden kann (DIEHL, *B.* **11**, 183). Läßt man Brom auf in rauchender Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon bei 40—60° einwirken, so erhält man ein Tetrabromanthrachinon vom Schmelzpunkt 295° (S. 791) neben Heptabromanthrachinonen (BAYER & Co., D. R. P. 107721, 131724; *C.* **1900** I, 1176; **1902** I, 1348). Anthrachinon löst sich in siedender Salpetersäure (D: 1,4) und scheidet sich beim Erkalten unverändert aus (ANDERSON, *A.* **122**, 301). Bei 2-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) bildet sich 1-Nitro-anthrachinon (PERLIN; s. MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 797; vgl. indessen HOLDERMANN, *B.* **39**, 1257); dieses entsteht auch beim Kochen von Anthrachinon mit der 10—12-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,48—1,50) (BOETTGER, PETERSEN, *A.* **166**, 147; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117). Bei stundenlangem Kochen von Anthrachinon mit überschüssiger roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) erhält man ein Gemisch von Dinitroanthrachinonen (BOETTGER, PETERSEN, *A.* **166**, 154; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). Beim Nitrieren von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure erhält man 1-Nitro-anthrachinon (RÖMER, *B.* **15**, 1787; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD), sowie — bei energischerer Behandlung — 1.5-Dinitro-anthrachinon (RÖMER, *B.* **16**, 366), 1.8-Dinitro-anthrachinon sowie kleinere Mengen 1.6-, 1.7-, 2.6- und 2.7-Dinitroanthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in der Wärme entsteht ein tiefblauer Farbstoff (WOLFFENSTEIN, BÖTERS, D. R. P. 194883; *C.* **1908** I, 1005). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 45% Anhydridgehalt auf ca. 160° entstehen Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 302; vgl. CARO, GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* **3**, 359; GR., LIEB., *A.* **160**, 130, 137; CARO, *B.* **9**, 681). Neben diesen Säuren bilden sich bei der Sulfurierung des Anthrachinons auch etwas Anthrachinon-sulfonsäure-(1) sowie Oxyanthrachinonsulfonsäuren (DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 332; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 646). Vanadinsalze wirken beschleunigend bei der Sulfurierung des Anthrachinons (THÜMMLER, D. R. P. 214156; *C.* **1909** II, 1396). Sulfuriert man Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen, so erhält man Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (ILJINSKI, *B.* **36**, 4197; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 66; BAYER & Co., D. R. P. 149801; *C.* **1904** I, 1043), Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) und Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (ILJINSKI, *B.* **36**, 4197; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 68; BAYER & Co., D. R. P. 157123; *C.* **1905** I, 57). Beim Sulfurieren von Anthrachinon in Gegenwart von grobkörnigem Mercurisulfat entstehen Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) (ILJINSKI, *B.* **36**, 4199; WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *C.* **1908** II, 1476). Über die oxydierende Wirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon s. S. 783. — Anthrachinon liefert mit salpetriger Säure in konz. schwefelsaurer Lösung bei 150—160° bei Gegenwart von Quecksilber 1-Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) (BAYER & Co., D. R. P. 161954; *C.* **1905** II, 184). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol erst bei 180° Anthrachinonmonoxim (GOLDSCHMIDT, *B.* **16**, 2179). Geht bei längerem Erhitzen mit festem Kali auf 250° ziemlich glatt in Benzoesäure über (GR., LIEB., *A.* **160**, 129).

Anthrachinon reagiert auch bei Gegenwart von Kondensationsmitteln nicht mit Äthylmercaptan (TARBOURIECH, *Bl.* [3] **25**, 314). Anthrachinon liefert mit Glycerin und Schwefelsäure Benzanthron (BALLY, *B.* **38**, 195; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 176018; *C.* **1906** II, 1787). Gibt beim Erhitzen mit Phenol und $SnCl_4$ auf 140° 10.10-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $OC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C(C_6H_4 \cdot OH)_2$ (Syst. No. 788), mit Resorcin und $ZnCl_2$ bei ca. 200° die Verbindung $OC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C<{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}>O$ (SCHARWIN, KUSNEZOW, *B.* **36**, 2020; vgl. auch DEICHLER, D. R. P. 108836; *C.* **1900** I, 1212). Gibt beim Zusammenschmelzen mit Diphenylketen-Chinolin $C_9H_7N + 2C_{14}H_{10}O$ (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) bei 190—200° Anthrachinon-bis-diphenylmethid (Bd. V, S. 763) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1362). Liefert mit Harnstoff bei 300° die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (Syst. No. 3596) (GRIMALDI, *G.* **25** I, 79; **27** I, 242). Gibt beim Erhitzen mit aromatischen Aminen (Anilin, p-Toluidin) unter Zusatz von Borsäure oder Borsäure + Zinnchlorür stickstoffhaltige Derivate, in denen wahrscheinlich der Ketonsauerstoff durch Arylimidgruppen ersetzt ist (BAYER & Co., D. R. P. 148079; *C.* **1904** I, 411). Reagiert mit Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von 10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) und 10-Oxy-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 426). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1030) und eine Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (F: 159°) (CLARKE, *B.* **41**, 935). Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid je nach den Bedingungen in 10-Oxy-10-phenyl-anthron-(9) (Syst. No. 757) oder 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1061) überführen (HALLER, GUYOT, *C. r.* **138**, 327, 1251; *Bl.* [3] **31**, 795).

Nachweis des Anthrachinons.

Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) mit etwas Natriumamalgam, gießt absol. (alkoholfreien) Äther hinzu und schüttelt um. Gibt man nun einen Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rote Färbung, die beim Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet und bei ruhigem Stehen von neuem auftritt; übergießt man das Gemenge von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absol. Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet und gleichfalls bei ruhigem Stehen wieder entsteht (CLAUS, *B.* **10**, 927). — Um Spuren von Anthrachinon zu erkennen, löst man die zu untersuchende Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge und kocht nach dem Zusatze von Wasser und Zinkstaub. Es erfolgt eine intensive Rotfärbung und die filtrierte Lösung scheidet beim Schütteln farbloses Anthrachinon ab und entfärbt sich. Allein durch Kochen mit Zinkstaub tritt wieder Rotfärbung ein (usw.) (vgl. BÖTTGER, *J. pr.* [2] **2**, 133; GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 127; LIEBERMANN, *A.* **212**, 65; MANCHOT, *A.* **314**, 179). — Man stellt Anthrachinonsulfonsäure dar und wandelt diese durch Schmelzen ihres Bariumsalzes mit Kali in Alizarin um (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* **162**, 326). — Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1155.

Additionelle Verbindungen des Anthrachinons.

$C_{14}H_8O_2 + 2\,AlBr_3$. *B.* Aus Aluminiumbromid und Anthrachinon in siedendem CS_2 (KOHLER, *Am.* **27**, 253). Ziegelrotes krystallinisches Pulver. Krystallisiert aus Benzol mit 2 Mol. Krystallbenzol in blutroten Nadeln, die das Benzol allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso beim Eintragen in CS_2 oder Petroläther verlieren. Unlöslich in CS_2, löslich in heißem Benzol mit blutroter Farbe. — $C_{14}H_8O_2 + 2SbCl_5$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (K. H. MEYER, *B.* **41**, 2573). Zinnoberrote Nadeln. Wird an der Luft gelb, dann farblos. Durch Wasser wird Anthrachinon zurückgebildet.

Funktionelle Derivate des Anthrachinons.

Anthrachinon-mono-dimethylacetal $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4<{C(O \cdot CH_3)_2 \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Lösung von 4 g Kaliumferricyanid auf eine Lösung von 3 g Anthrachinon-dimethylacetal-oxim in verd. Natronlauge bei 0° (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 231). — Wasserhelle Prismen (aus CS_2). F: 129°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Bei der Einw. verd. Säuren entsteht Anthrachinon.

Anthrachinon-monoxim $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4<{C(:N \cdot OH) \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* **16**, 2179). Man kocht 9-Nitro-anthracen mit 7—8%iger methylalkoholischer Kalilauge und zersetzt das entstandene Kaliumsalz des Anthrachinon-dimethylacetal-oxims mit Mineralsäuren (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 207, 228, 232). Auf gleichem Wege aus 10-Nitro-9-methoxy-anthracendihydrid (Bd. VI, S. 697) und aus 10-Nitro-9-äthoxy-anthracendihydrid (Bd. VI,

S. 697) (Perkin, *Soc.* **59**, 644; Mei., *A.* **323**, 207) erhältlich. Aus [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrit (Bd. VI, S. 698) oder aus [10-Nitro-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]-nitrat (Bd. VI, S. 698) durch Behandlung mit Alkalien, neben 9-Nitro-anthracen (Mei., *A.* **330**, 148, 160, 161). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 224° (Schunck, Marchlewski, *B.* **27**, 2125); beginnt bei langsamem Erhitzen bei ca. 200° zu sublimieren (Sch., Ma.). Schmilzt um 224—225° unter Zersetzung (P.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und in Benzol, leichter in heißem (Mei., *A.* **323**, 232). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Sch., Ma.). Löslich in verd. Natronlauge mit rotbrauner Farbe; die Lösung scheidet mit konz. Natronlauge das Natriumsalz in roten Nadeln ab (Mei., *A.* **323**, 232). — Geht am Licht, sowie durch Oxydation in alkal. Lösung in Anthrachinon über (Mei., *A.* **323**, 233).

Anthrachinon-monoximmethyläther $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CH_3) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von Anthrachinonmonoxim in alkal. Lösung mit Methyljodid (Schunck, Marchlewski, *Soc.* **69**, 73). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (Sch., Ma.). Leicht löslich in Äther (Sch., Ma.), ziemlich schwer in kaltem Methylalkohol, Alkohol und Benzol (Meisenheimer, *A.* **323**, 233). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methyljodid (Sch., Ma.).

Anthrachinon-monoximäthyläther $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot C_2H_5) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-monoxim durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Äthyljodid (Sch., Ma., *Soc.* **69**, 73). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97°.

Anthrachinon-monoximbenzyläther $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-monoxim mit Benzylchlorid in alkoh.-alkal. Lösung (Sch., Ma., *Soc.* **69**, 73). — Gelbe Nadeln. F: 82° (Sch., Ma.), 85° (Meisenheimer, *A.* **323**, 233). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (Sch., Ma.).

Anthrachinon-monoximacetat $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-monoxim durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* **59**, 645), unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (Meisenheimer, *A.* **323**, 208, 233). — Gelbliche Nadeln. F: 153—154° (Zers.) (P.). Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig (P.).

Anthrachinon-dimethylacetal-oxim $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot OH) \atop C(O\cdot CH_3)_2}{>}C_6H_4$. *B.* Durch 2—2½-stdg. Kochen von 10 g 9-Nitro-anthracen mit 130 ccm 7—8 %igem methylalkoholischem Kali, Verdünnen mit Wasser und Sättigen der filtrierten Lösung bei 0° mit CO_2; Ausbeute: 95% der Theorie (Meisenheimer, *A.* **323**, 227). — Nadeln (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser, sonst meist leicht löslich. — Durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkal. Lösung entsteht Anthrachinon-mono-dimethylacetal. — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Wird von Wasser hydrolysiert. Bei der Zerlegung mit Säuren entsteht Anthrachinon-monoxim.

Anthrachinon-dimethylacetal-oximmethyläther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CH_3) \atop C(O\cdot CH_3)_2}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen des Anthrachinon-dimethylacetal-oxims mit methylalkoh. Kali und CH_3I (Mei., *A.* **323**, 228). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 96°.

Anthrachinon-dimethylacetal-oximbenzyläther $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5) \atop C(O\cdot CH_3)_2}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen des Anthrachinon-dimethylacetal-oxims mit methylalkoh. Kali und Benzylchlorid (Mei., *A.* **323**, 229). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 69—70°. Leicht löslich.

Anthrachinon-dimethylacetal-oximacetat $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3) \atop C(O\cdot CH_3)_2}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Schütteln einer gekühlten Lösung des Anthrachinon-dimethylacetal-oxims in verd. Natronlauge mit Essigsäureanhydrid (Mei., *A.* **323**, 228). — Krystalle (aus wenig Methylalkohol oder Benzol). F: 114° (Zers.).

Anthrachinon-methyläthylacetal-oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4{<}{C(:N\cdot OH) \atop C(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)}{>}C_6H_4$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 10-Nitro-9-äthoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit methylalkoholischem Kali, sowie aus 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit äthylalkoholischem Kali; man fällt seine Lösung mit CO_2 (Mei., *A.* **323**, 230). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135° (Zers.).

Anthrachinon-diäthylacetal-oxim $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_4<^{C(:N\cdot OH)}_{C(O\cdot C_2H_5)_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Übergießen von 2 g 10-Nitro-9-äthoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) mit 20 ccm 20%igem äthylalkoholischem Kali, Verdünnen mit Wasser nach 3-tägigem Stehen und Sättigen des eisgekühlten Filtrats mit Kohlensäure (Mei., *A.* **323**, 229). — Krystallkörner (aus Benzol). F: ca. 172—173° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkoholen, Benzol, Aceton, schwer in CS_2, Ligroin, unlöslich in Wasser.

aci-Nitro-anthron, Isonitro-anthron $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4<^{C(:NO\cdot OH)}_{CO}>C_6H_4$ s. S. 476.

Substitutionsprodukte des Anthrachinons.

1-Chlor-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon durch Behandlung mit Nitrit und Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Diazoniumchlorids mit CuCl + Salzsäure (Bayer & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Durch Einleiten von Chlor in die wäßr., mit Salzsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) bei 100° (B. & Co., D. R. P. 205195; *C.* **1909** I, 414). — Schwach gefärbte Nadeln (aus Toluol). Leicht löslich in Toluol, Eisessig und Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb (B. & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). — Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von Alkalisulfid entsteht 1-Sulfhydryl-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059), diese Verbindung wird auch beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid in wäßr. Alkohol erhalten (B. & Co., D. R. P. 204772; *C.* **1909** I, 601). 1-Chlor-anthrachinon liefert mit Dimethylamin 1-Dimethylamino-anthrachinon, mit Piperidin 1-Piperidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372), mit Isoamylamin 1-Isoamylamino-anthrachinon und mit Benzylamin 1-Benzylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Gibt beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferchlorid und Nitrobenzol Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Gibt mit Aminobenzanthron (Syst. No. 1873) einen gelben Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364).

2-Chlor-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von der 4 oder 5-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160—170° (Rée, *A.* **233**, 240). Durch Erhitzen von 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit konz. Schwefelsäure auf 160° (Höchster Farbw., D. R. P. 75288; *Frdl.* **3**, 260). Durch schnelles Erhitzen des Anthrachinon-diazoniumchlorids-(2) (Syst. No. 2200) auf 150° und nachfolgende Destillation (Kaufler, *B.* **37**, 63). Durch Behandlung des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Salzsäure und Natriumchlorat bei 100° (Bayer & Co., D. R. P. 205195; *C.* **1909** I, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 208—209° (K.), 204° (R.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol (R.). — Wird in konz. Schwefelsäure durch Einw. von Aluminium in einen gelbbraunen Küpenfarbstoff übergeführt (B. & Co., D. R. P. 203436; *C.* **1908** II, 1756). Gibt, mit Natriumhydrosulfid und wäßr. Alkohol gekocht, 2-Sulfhydryl-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). Liefert beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon, entwässertem Natriumacetat und $CuCl_2$ in Naphthalin Anthrachinonyl-(1)-anthrachinonyl-(2)-amin (B. & Co., D. R. P. 174699; *C.* **1906** II, 1225). Liefert beim Erhitzen mit 1.5-Diamino-anthrachinon, entwässertem Natriumacetat und CuCl (oder $CuCl_2$) in Naphthalin oder Nitrobenzol 1.5-Bis-[anthra-chinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Indanthrenbordeaux; vgl. *Schultz, Tab.* No. 828) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 184905; *C.* **1907** II, 767).

1.3-Dichlor-anthrachinon[1]) $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.3.9.10-Tetrachlor-anthracen mit Chromsäure und Eisessig (Hammerschlag, *B.* **19**, 1109). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 205°. — Liefert in der Kalischmelze Alizarin.

1.4-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) und krystallisierter Borsäure auf 200° 1.4-Dioxy-anthrachinon (Chinizarin) (Bayer & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659).

1.5-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus diazotiertem 1.5-Diamino-anthrachinon durch Kupferchlorür + Salzsäure (Bayer & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Natriumchlorat und Salzsäure in Wasser bei 100° (B. & Co., D. R. P. 205195; *C.* **1909** I, 414). — Hellgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 232°; leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure rotgelb (B. & Co., D. R. P. 131538). — Gibt bei der Reduktion mit

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von K. H. Meyer und Zahn (*A.* **396**, 172) aufgeklärt worden.

Aluminium und konz. Schwefelsäure bei 30—40° das entsprechende Dichloranthranol (B. & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Erwärmt man diese Reduktionsmischung auf 100—120°, so erhält man einen grauschwarzen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 203436; *C.* **1908** II, 1756). 1.5-Dichlor-anthrachinon setzt sich mit Methylamin zu 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon um (B. & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750), mit Arylaminen zu 1.5-Bis-arylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 131538). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumacetat 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino-]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Gibt mit Aminobenzanthron einen gelben Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364).

1.8-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Man diazotiert 1.8-Diamino-anthrachinon in salzsaurer Suspension mit $NaNO_2$ und erhitzt die erhaltene Diazoniumchloridlösung ca. 1 Stde. auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). — Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2.3-Dichlor-anthrachinon[1]) $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Dichlor-anthracen (Bd. V, S. 664) durch CrO_3 in siedendem Eisessig (KIRCHER, *A.* **238**, 348). — Nädelchen. F: 261°. Wird aus der Lösung in Chloroform durch Alkohol gefällt. — Liefert beim Schmelzen mit NaOH Alizarin.

2.6-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus 2.6-Diamino-anthrachinon nach der SANDMEYERschen Reaktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I, 1813). — Hellgelb. F: 280—282°; Lösung in Schwefelsäure gelb (B. A. S. F., D. R. P. 197554). — Kondensiert sich mit 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und CuCl in Nitrobenzol zu 2.6-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot G; vgl. *Schultz, Tab.* No. 826) (B. A. S. F., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I, 1813). Liefert beim Erhitzen mit 1-Methoxy-4-amino-anthrachinon in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und CuCl in Naphthalin 2.6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Algolbordeaux; vgl. *Schultz, Tab.* No. 829) (B. A. S. F., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). Weitere Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106.

2.7-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$. *B.* Aus 2.7-Diamino-anthrachinon nach der SANDMEYERschen Reaktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I, 1813). — F: 208—210° (B. A. S. F., D. R. P. 197554). — Kondensiert sich mit 1-Amino-anthrachinon beim Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat und CuCl in Nitrobenzol zu 2.7-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot R; vgl. *Schultz, Tab.* No. 830) (B. A. S. F., D. R. P. 197554). Weitere Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106.

x.x-Dichlor-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Cl_2$. *B.* Aus Anthrachinon mit der berechneten Menge $SbCl_5$ im Druckrohr bei 100° (DIEHL, *B.* **11**, 179). — Gelbe Nadeln.

1.2.4-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 3.4.6- oder 3.5.6-Trichlor-2-benzoyl-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 200° (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2113). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform oder Alkohol). F: 185,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol.

1.4.5-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Man chloriert Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in konz. oder rauchender Schwefelsäure zu 4.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und behandelt diese im Wasserbade mit $KClO_3$ und Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214714; *C.* **1909** II, 1603). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 253—254°.

1.4.6-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2Cl_2$. *B.* Man chloriert Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in konz. oder rauchender Schwefelsäure zu 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und behandelt diese im Wasserbade mit $KClO_3$ und Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214714; *C.* **1909** II, 1603). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 237°.

x.x.x-Trichlor-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 180° im Druckrohr (DIEHL, *B.* **11**, 180). — Krystalle. F: 284—290°. Sublimiert bei höherer Temperatur unter starker Verkohlung in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, Chloroform und Toluol, schwer in siedendem Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Natron auf 209° Purpurin (?).

---

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von ULLMANN, BILLIG (*A.* **381**, 12) aufgeklärt worden.

1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon $C_{14}H_4O_2Cl_4 = C_6H_4(CO)_2C_6Cl_4$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure mit ca. 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf ca. 200° (GRAEBE bei KIRCHER, *A.* **238**, 345 Anm.). — Goldgelbe Nädelchen. F: 191° (K.). Nicht sublimierbar (K.). Kaum löslich in Alkohol und Äther, schwer in Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform (K.). — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit der 5—6-fachen Menge rauchender Salpetersäure bei 140—150° Tetrachlorphthalsäure (K.). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht leicht Anthracen (K.). Erhitzt man 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon mit der 3—4-fachen Menge Zinkstaub und verd. Ammoniak auf dem Wasserbade, zieht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und kocht die alkoh. Lösung mit etwas Eisessig, so erhält man 2.3-Dichlor-anthracen; extrahiert man den Niederschlag aber mit Ligroin, so erhält man eine in weißen Nädelchen krystallisierende Verbindung, die bei 187° schmilzt und dabei in 2.3-Dichlor-anthracen übergeht (K.). 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon gibt beim Schmelzen mit Ätznatron Phthalsäure (K.).

x.x.x.x-Tetrachlor-anthrachinon $C_{14}H_4O_2Cl_4$. *B.* Beim Erhitzen des aus Anthrachinon und $SbCl_5$ bei 100° entstehenden x.x-Dichlor-anthrachinons (S. 788) mit 6 Tln. $SbCl_5$ auf 200—220° (DIEHL, *B.* **11**, 180). Beim Kochen von Hexachloranthracen (Bd. V, S. 664) mit Chromsäuregemisch (D.). — Sublimiert unter starker Verkohlung in gelben Nadeln. F: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und in siedendem Eisessig. Wird von heißem alkoh. Kali und von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen.

x.x.x.x.x-Pentachlor-anthrachinon $C_{14}H_3O_2Cl_5$. *B.* Durch Erhitzen des aus Anthrachinon und $SbCl_5$ bei 100° entstehenden x.x-Dichlor-anthrachinons (S. 788) mit 7—8 Tln. $SbCl_5$ auf 250° (DIEHL, *B.* **11**, 181). Durch Behandeln von Heptachloranthracen (Bd. V, S. 664) mit Chromsäuregemisch (D.). — Sublimiert, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Nitrobenzol.

Oktachloranthrachinon, Perchloranthrachinon $C_{14}O_2Cl_8 = C_6Cl_4(CO)_2C_6Cl_4$. *B.* Beim Glühen von tetrachlorphthalsaurem Calcium (KIRCHER, *B.* **17**, 1170). — Gelb. Wird aus der Lösung in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol durch Alkohol in haarfeinen Nädelchen gefällt. Erweicht bei 210° und ist bei 235° ganz flüssig.

1-Brom-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br$. *B.* Beim Erhitzen der 3 oder 6-Brom-2-benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180° (v. PECHMANN, *B.* **12**, 2127). Durch Diazotieren von 1-Amino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit $NaNO_2$, Ausfällen der Diazoniumverbindung durch Eis und Behandlung derselben mit CuBr und Bromwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Brom und Wasser auf 190° unter Druck (B. & Co., D. R. P. 205195; *C.* **1909** I, 414). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 188° (v. P.). Leicht sublimierbar (v. P.). Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 131538). Gibt beim Schmelzen mit KOH 1-Oxy-anthrachinon (v. P.). Beim Erhitzen mit Harnstoff in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und $CuCl_2$ in Nitrobenzol entsteht Anthrapyrimidon, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3598) (Höchster Farbw., D. R. P. 205914; *C.* **1909** I, 704). Beim Erhitzen mit Kaliumphenolat entsteht 1-Phenoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen erhält man 1-Arylamino-anthrachinone (B. & Co., D. R. P. 131538).

2-Brom-anthrachinon $C_{14}H_7O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br$. Zur Konstitution vgl. KAUFFLER, *B.* **37**, 61; K., IMHOFF, *B.* **37**, 4706. — *B.* Beim Behandeln von 2.9.10-Tribrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit Kaliumchromat und Salpetersäure (D: 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 290). Beim Erhitzen des Anthrachinon-diazoniumperbromids-(2) auf 200° (K.). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 204—205° (K.). — Gibt beim Schmelzen mit Kali bei 200° übersteigender Temperatur Alizarin (G., L.).

1.4- oder 5.8-Dichlor-2-brom-anthrachinon $C_{14}H_5O_2Cl_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2Br$ oder $C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3Br$. *B.* Man chloriert Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in konz. oder rauch. Schwefelsäure zu 1.4- oder 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und erhitzt deren Natriumsalz mit Brom und Wasser auf 190° unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 214714; *C.* **1909** II, 1603). — Krystalle (aus Eisessig). F: 233°.

1.5-Dibrom-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 190° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 205195; *C.* **1909** I, 414). — Nadeln.

1.8-Dibrom-anthrachinon[1] $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br$. Beim Erhitzen von 1.8-Dibrom-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol entsteht 1.8-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206).

2.6-Dibrom-anthrachinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br$. *B.* Durch Oxydation von 2.6.9.10-Tetrabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit CrO_3 in Eisessig (KAUFLER, IMHOFF, *B.* **37**, 4707). Aus Anthrachinon-bis-diazoniumperbromid-(2.6) (erhalten aus 2.6-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren mit Isoamylnitrit und Bromwasserstoffsäure und Behandlung des entstandenen Anthrachinon-bis-diazoniumbromids-(2.6), gelöst in Wasser unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure, mit Brom-Kaliumbromidlösung) durch Erhitzen auf 170° (K., I.). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 289—290°. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in der Kälte in Benzol und Isoamylalkohol, mäßig in der Hitze.

x.x-Dibrom-anthrachinon, α-Dibromanthrachinon[2] $C_{14}H_6O_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit der berechneten Menge Brom im Druckrohr im Wasserbade (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 288). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. Anthrachinon mit $1^1/_2$ bis 2 Tln. Brom und etwas Jod im Rohr auf 160° (DIEHL, *B.* **11**, 181). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig); Blättchen (aus Steinkohlenteernaphtha). F: 236,5° (D.), 245° (PERKIN, *Soc.* **37**, 555; im Original laut Privatmitteilung durch Druckfehler entstellt). Destilliert fast unzersetzt (P.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig (P.). — Die Kalischmelze liefert bei ca. 250° Alizarin, daneben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin (P.).

x.x-Dibrom-anthrachinon, β-Dibromanthrachinon[3] $C_{14}H_6O_2Br_2$. *B.* Bei der Oxydation von 9.10.x.x-Tetrabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* **37**, 555; vgl. G., L.). Bei der Oxydation von 9.10-Dichlor-x.x-dibrom-anthracen (SCHWARZER, *B.* **10**, 377; HAMMERSCHLAG, *B.* **19**, 1107). — Gelbe Nadeln (aus Steinkohlenteernaphtha). F: 274—275° (P.), 265° (H.). Sublimiert unzersetzt (G., L.). Destilliert unter geringer Zersetzung (P.). In Alkohol sehr wenig löslich, leichter in Benzol und Chloroform (G., L.). — Wird durch Behandlung mit SO_3, Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis und Kochen der Flüssigkeit in einen hydroxylreichen Farbstoff der Alizarinreihe übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 69835; *Frdl.* **3**, 211). Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali bei ca. 250° nur Alizarin (G., L.; P.). Überführung in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *C.* **1898** I, 815.

x.x.x-Tribrom-anthrachinon von Diehl $C_{14}H_5O_2Br_3$. *B.* Durch längeres Erhitzen von α-Dibromanthrachinon (s. o.) mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL, *B.* **11**, 181). — Schuppige Krystalle (aus Eisessig). F: 186°; leicht löslich in heißem Benzol und Äther, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin. Wird aus der Benzol- und Ätherlösung durch Alkohol gefällt (D., *B.* **11**, 182). — Liefert beim Verschmelzen mit NaOH bei 180° Bromalizarin (Syst. No. 806) (D., *B.* **11**, 182), bei 215° Purpurin (Syst. No. 830) (D., *B.* **11**, 184, 190). Die Kalischmelze gibt Purpurin und ein Tetraoxyanthrachinon (Syst. No. 852) (D., *B.* **11**, 185).

x.x.x-Tribrom-anthrachinon von Hammerschlag $C_{14}H_5O_2Br_3$. *B.* Durch Behandeln von 9.10.x.x.x-Pentabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* **10**, 1213). — Sublimiert in Nadeln. F: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in den höheren Homologen des Benzols und in Eisessig.

x.x.x.x-Tetrabrom-anthrachinon von Diehl $C_{14}H_4O_2Br_4$. *B.* Durch Erhitzen des x.x.x-Tribrom-anthrachinons von DIEHL (F: 186°) mit Brom auf 320° (DIEHL, *B.* **11**, 182). Durch Behandeln von 9.10.x.x.x.x-Hexabrom-anthracen (Bd. V, S. 666) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure (D., *B.* **11**, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). F: 295—300° (D., *B.* **11**, 182). Leicht löslich in Toluol, Chloroform, Schwefel-

---

[1]) Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BATTEGAY, CLAUDIN (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **86**, 635; *C.* **1921** I, 1020) beschrieben.

[2]) Die Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BATTEGAY, CLAUDIN (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **86**, 635 Anm. 1) als 2.7-Dibrom-anthrachinon erkannt worden.

[3]) Die Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch BATTEGAY, CLAUDIN (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **86**, 635 Anm. 2) und GRANDMOUGIN (*C. r.* **173**, 717, 839) als 2.3-Dibrom-anthrachinon erkannt worden.

kohlenstoff und Nitrobenzol (D., *B.* **11**, 182). — Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 210° oder beim Schmelzen mit Kali ein Trioxyanthrachinon (D., *B.* 11, 186).

x.x.x.x-Tetrabrom-anthrachinon von Hammerschlag $C_{14}H_4O_2Br_4$. *B.* Bei der Oxydation von 9.10.x.x.x.x-Hexabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit CrO_3 und Eisessig (HAMMERSCHLAG, *B.* **10**, 1213). Bei der Oxydation von 9.10-Dichlor-x.x.x.x-tetrabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit CrO_3 und Eisessig (H., *B.* **19**, 1107). — Gelbe Nadeln (aus CS_2); Nadeln oder Blätter (durch Sublimation). Schmilzt noch nicht bei 370° (H., *B.* **10**, 1213). In allen Lösungsmitteln schwer löslich (H., *B.* **10**, 1213). — Gibt beim Schmelzen mit NaOH Alizarin (H., *B.* **10**, 1214).

x.x.x.x-Tetrabrom-anthrachinon von Bayer & Co. $C_{14}H_4O_2Br_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) gelöstes Anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 107721; *C.* **1900** I, 1176). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Xylol). F: 295° (B. & Co., D. R. P. 107721). — Gibt beim Kochen mit Arylaminen violette Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 107730; *C.* **1900** I, 1180).

x.x.x.x.x-Pentabrom-anthrachinon $C_{14}H_3O_2Br_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° (DIEHL, *B.* **11**, 183). Beim Behandeln von 9.10.x.x.x.x.x-Heptabrom-anthracen (Bd. V, S. 666) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (D., *B.* **11**, 183). — Sublimiert, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, sehr wenig in siedendem Toluol (D., *B.* **11**, 183). — Liefert mit schmelzendem Kali bei 200° Tetrabrom-oxy- und Tribrom-dioxy-anthrachinon, bei 240—250° Tribrom-dioxy- und Dibrom-trioxy-anthrachinon (D., *B.* **11**, 187).

Heptabromanthrachinone $C_{14}HO_2Br_7 = C_6HBr_3(CO)_2C_6Br_4$. Vgl. BAYER & Co., D. R. P. 107721, 107730, 131724; *C.* **1900** I, 1176, 1180; **1902** I, 1384.

1-Jod-anthrachinon $C_{14}H_7O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_3I$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure mit $NaNO_2$, Zusatz von Wasser und Behandeln der Diazoniumsulfatlösung mit KI (LAUBÉ, *B.* **40**, 3566). — Krystalle (aus Eisessig). F: 177°.

2-Jod-anthrachinon $C_{14}H_7O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_3I$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon durch Diazotieren in Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure mit Isoamylnitrit und Versetzen der wäßr. Diazoniumchloridlösung mit Jodkaliumlösung (KAUFLER, *B.* **37**, 60). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. Sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, heißem Eisessig und Isoamylalkohol, schwer in Äther und Methylalkohol.

1-Nitro-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthracen und Diacetyl-orthosalpetersäure (PICTET, *C.* **1903** II, 1109). Durch Kochen von 1 Tl. Anthrachinon mit 10—12 Tln. Salpetersäure (D: 1,48—1,50) (BOETTGER, PETERSEN, *A.* **166**, 147; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117), oder durch 2-stdg. Kochen mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) (PERLIN; s. MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 797; vgl. indessen HOLDERMANN, *B.* **39**, 1257). Beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* **15**, 1787; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117). Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd auf 190—200° (BAYER & Co., D. R. P. 160104; *C.* **1905** I, 1447). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Anthrachinon mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,22) 1 Stunde auf 100° (LIEBERMANN, *B.* **16**, 54). Man löst 200 g Anthrachinon in 1200 ccm konz. Schwefelsäure und tröpfelt, ohne zu kühlen, 69 ccm Salpetersäure von 40° Bé hinzu, wobei die Temperatur auf etwa 50° steigen muß (LAUTH, *C. r.* **137**, 662; *Bl.* [3] **29**, 1133).

Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (BOETTGER, PETERSEN), 228° (korr.) (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1118). Sublimiert in gelben sägeförmigen Blättchen (RÖMER). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform und Eisessig (BOETTGER, PETERSEN). — Einw. von konz. Schwefelsäure: BOETTGER, PETERSEN; RÖMER; LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1806; LIEBERMANN, *B.* **16**, 54. Überführung von 1-Nitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure in Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 81244; *Frdl.* **4**, 295). Wird von Schwefelammon (RÖMER), von Natriumhydrosulfid (BOETTGER, PETERSEN), von Natriumsulfid (LAUTH, *C. r.* **137**, 662; *Bl.* [3] **29**, 1133), sowie von alkal. Traubenzuckerlösung (WACKER, *B.* **35**, 3922) zu 1-Amino-anthrachinon (Syst. No. 1874) reduziert. Gibt auch bei der elektrolytischen Reduktion in saurer (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 741) sowie in alkal. Lösung (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 797) 1-Amino-anthrachinon. Läßt sich ferner in wäßr. Suspension durch Zinnoxydulkali zu 1-Amino-anthrachinon reduzieren (RÖMER). Nimmt man die Reduktion mit der berechneten Menge Zinnoxydulnatron, und zwar in wäßr.-alkoh. Lösung vor, so resultiert 1-Hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2943). Die konz. schwefelsaure Lösung von

1-Nitro-anthrachinon gibt mit Metallen (Kupfer) einen oliv färbenden Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 203436; *C.* **1908** II, 1756). Beim Erhitzen mit 0,5 Tln. Eisessig und 7,5 Tln. Brom auf 150° entsteht ein Dibrom-1-amino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128845; *C.* **1902** I, 506). Beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfitlösung entsteht Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 164292; *C.* **1905** II, 1474). Beim Erhitzen mit Pyridin entsteht 1-Oxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 145238; *C.* **1903** II, 1099). 1-Nitro-anthrachinon liefert beim Schmelzen mit Alkali Alizarin neben Anthrachinon (BOETTGER, PETERSEN). Gibt beim Kochen mit methylalkoh. Kali 1-Methoxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 75054; *Frdl.* **3**, 268). Gibt beim Erhitzen mit Phenolkalium 1-Phenoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Liefert mit Phenylmercaptan in Gegenwart von Alkali 1-Phenylthio-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 211) und analog mit Thio-p-kresol, KOH und Alkohol 1-p-Tolylthio-anthrachinon (DECKER, v. FELLENBERG, FERRARIO, *A.* **356**, 327). Liefert beim Kochen mit Resorcin in Eisessig in Gegenwart von Kondensationsmitteln, eine Verbindung $C_{20}H_{13}O_6N$ (s. u.) und mit Pyrogallol in gleicher Weise eine Verbindung $C_{20}H_{13}O_7N$ (s. u.) (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Methylaminlösung 1-Methylamino-anthrachinon, beim Erhitzen mit Benzylamin und Pyridin 1-Benzylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Reagiert mit Dimethylamin unter Bildung von 1-Dimethylamino-anthrachinon, mit Piperidin unter Bildung von 1-Piperidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372. Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon in Gegenwart von kohlensauren Alkalien 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 201327; *C.* **1908** II, 997). Setzt sich mit aromatischen Aminen zu 1-Arylamino-anthrachinon um (BAYER & Co., D. R. P. 142052; *C.* **1903** II, 80).

Verbindung $C_{20}H_{13}O_6N$. *B.* Durch Kochen gleichmolekularer Mengen 1-Nitro-anthrachinon und Resorcin in Eisessig unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). — F: 194°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther.

Verbindung $C_{20}H_{13}O_7N$. *B.* Durch Kochen gleichmolekularer Mengen 1-Nitro-anthrachinon und Pyrogallol in Eisessig unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). — F: 164°. Löslich in Alkohol.

2-Nitro-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Anthrachinon-diazoniumnitrat-(2) mit einem aus Kupfercarbonat, SO_2 und Natriumnitrit hergestellten Natriumkupfernitritbrei und schließliches Einleiten von Dampf, neben wenig 2-Oxy-anthrachinon (KAUFLER, *B.* **37**, 64). Aus 3-Nitro-2-amino-anthrachinon durch Diazotierung in konz. Schwefelsäure mit einem großen Überschuß von nitrosen Gasen („gasförmiger salpetriger Säure") und Behandlung des Produktes mit Alkohol (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4434). Aus 4-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **38**, 295); ebenso aus 5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure (RAINER, *M.* **29**, 436). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol); Schuppen (aus Alkohol). F: 184,5—185° (korr.) (SCHOLL, SCHN., E.). Fast unzersetzt im Vakuum destillierbar (KAU.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Amylalkohol, mäßig löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Eisessig und Amylalkohol (KAU.), leicht in Chloroform und Aceton, weniger in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Äther und Ligroin (KL.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei starkem Erhitzen in Rotgelb übergeht (SCHOLL, SCHN., E.). — Gibt beim Kochen mit Zinnchlorür in Eisessig (KAU.), bei der Einw. von alkal. Zinnchlorürlösung (KL.), bei der Behandlung mit Schwefelammon bei 100° (SCHOLL, SCHN., E.) 2-Amino-anthrachinon. Wird durch Kaliummethylat in methylalkoholischer Lösung in 2-Methoxy-anthrachinon übergeführt (KAU.). Reagiert nicht mit kochendem Anilin (KAU.).

4-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon durch Nitrieren (BAYER & Co., D. R. P. 137782; *C.* **1903** I, 108). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Nitrobenzol, schwer in konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 137782). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (B. & Co., D. R. P. 126803; *C.* **1902** I, 86).

5-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Lösung in konz. Schwefelsäure gelb.

6-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394). — Lösung in konz. Schwefelsäure gelb (B. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770.

7-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770.

8-Chlor-1-nitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

x-Brom-x-nitro-anthrachinon (?) $C_{14}H_6O_4NBr$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Tl. 9.10.x.x-Tetrabrom-anthracen (Bd. V, S. 665) mit 10—12 Tln. Salpetersäure (D: 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* **14**, 980; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 261°; sublimierbar; wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (C., H.).

x.x-Dibrom-x-nitro-anthrachinon (?) $C_{14}H_5O_4NBr_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 9.10.x.x-Tetrabrom-anthracen mit rauchender Salpetersäure (D: 1,49); man unterbricht das Kochen, bevor noch alles gelöst ist (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* **14**, 1334; vgl. GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117). — Sublimiert in gelben Nadeln (C., D.). F: 245°; wenig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in heißem Eisessig (C., D.). — Beim Kochen mit alkoh. Alkali tritt Brom aus und es entsteht ein phenolartiger Körper (C., D.). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei 100° entsteht ein Körper, der in hellroten Nadeln vom Schmelzpunkt 233° sublimiert (C., D.).

1.5-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* **16**, 363; vgl. RÖMER, *B.* **15**, 1787), neben 1.6-, 1.7-, 1.8-, 2.6-, 2.7-Dinitro-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). Aus 1-Nitro-anthrachinon, gelöst in konz. Schwefelsäure, mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,48) (RÖMER, *B.* **16**, 369). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit 10 g Salpetersäure (D: 1,48), läßt einige Tage stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den Niederschlag 5—6 mal mit größeren Mengen Alkohols aus, um Beimengungen zu entfernen; das Auskochen ist so oft zu wiederholen, bis eine Probe des Rückstandes sich in Zinnoxydulkali mit rein blauer Farbe löst (R., *B.* **16**, 366). Trennung von den gleichzeitig entstehenden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol: Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070).

Gelbe Nadeln (aus Xylol oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 330° (Höchster Farbwerke). Sublimiert in federförmigen hellgelben Krystallen (R., *B.* **16**, 365). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig, schwer in Xylol, leicht in kochendem Nitrobenzol (R., *B.* **16**, 365). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rhodaminrot (Höchster Farbw.).

Erwärmt man 10 g fein verteiltes 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 50 g Phenylhydrazin und 200 ccm Alkohol, so gewinnt man 5-Nitro-1-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938); durch Phenylhydrazin kann man die Reduktion des 1.5-Dinitro-anthrachinons auch weiter bis zum 1.5-Bis-hydroxylamino- und 1.5-Diamino-anthrachinon führen (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2941). 1.5-Dinitro-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 147851; *Frdl.* 7, 177; *C.* **1904** I, 132). Trägt man in eine wäßr. Suspension von 20 g fein verteiltem 1.5-Dinitro-anthrachinon eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Natronlauge (34° Bé) + 200 g Wasser ein, so entsteht unter geringer Temperaturerhöhung 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) (R. E. SCHMIDT, *B.* **29**, 2935; BAYER & Co., D. R. P. 81694; *Frdl.* **4**, 302). Erwärmen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit überschüssigem Zinnoxydulkali liefert 1.5-Diamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) (RÖMER, *B.* **16**, 367). Die elektrolytische Reduktion des 1.5-Dinitroanthrachinons in saurer Lösung führt zum 1.5-Diamino-anthrachinon (MÖLLER, *Z. El. Ch.* 7, 798; 10, 227). Durch Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit der 6-fachen Menge Natriumsulfid in wäßr. Lösung erhält man 1.5-Diamino-anthrachinon (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638). Erhitzt man 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden bis zur Wasserlöslichkeit, so erhält man ein Produkt, das Baumwolle direkt schwarz färbt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 91508; *Frdl.* **4**, 291; vgl. *Schultz, Tab.* No. 749). Erwärmt man 1.5-Dinitro-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3 so lange auf 50°, bis alles 1.5-Dinitro-anthrachinon eben verschwunden ist, so entsteht 5-Nitro-4.9.10-trioxo-1-oximino-anthracen-tetrahydrid-(1.4.9.10) (4-Nitroso-8-nitro-1-oxy-anthrachinon, Syst. No. 722) (BAYER & Co., D. R. P. 104282; *Frdl.* **5**, 276; *C.* **1899** II, 924). Erhitzt man 1.5-Dinitroanthrachinon mit konz. Schwefelsäure, Natriumnitrit und krystallisierter Borsäure auf 200° bis 210°, gießt in Wasser und kocht auf, so gewinnt man 5-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 90041; *Frdl.* **4**, 301). Behandelt man 1.5-Dinitro-anthrachinon mit

Schwefelsesquioxyd (d. h. mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure) bei gelinder Temperatur und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, so daß die Temperatur auf 100—110° steigt, so erhält man (nach intermediärer Bildung von 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon) 1.5-Dioxy-4.8-diamino-anthrachinon neben einem anderen Dioxy-diamino-anthrachinon und anderen Verbindungen (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2939; BAYER & Co., D. R. P. 96197; *Frdl.* **4**, 292; vgl. *Frdl.* **5**, 241). Auch durch Behandlung von 1.5-Dinitro-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Zinkstaub bei 50—80° gewinnt man 1.5-Dioxy-4.8-diamino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 96853; *Frdl.* **5**, 58; vgl. *Frdl.* **5**, 239). Durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 5—10 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 und Eingießen in Kochsalzlösung erhält man ein wasserlösliches Produkt, das durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR) übergeführt wird. Erhitzt man 1 Tl. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure von 12% SO_3 $2^1/_2$—3 Stdn. auf 160°, verdünnt dann mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure und erhitzt auf 130°, bis das zunächst entstandene wasserlösliche Produkt wasserunlöslich geworden ist, so erhält man einen stickstoffhaltigen, chromierte Wolle grünblau färbenden Farbstoff (Anthracenblau WG) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67102; *Frdl.* **3**, 254; vgl. *Schultz, Tab.* No. 789, 800). Modifikationen der Herstellung, Isolierung von Zwischenprodukten und weitere Umwandlungen der aus 1.5-Dinitro-anthrachinon darstellbaren Anthracenfarbstoffe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 71435; *Frdl.* **3**, 255; D. R. P. 72685; *Frdl.* **3**, 256; D. R. P. 76262; *Frdl.* **3**, 257; D. R. P. 77721; *Frdl.* **4**, 281; D. R. P. 87729; *Frdl.* **4**, 283; D. R. P. 88083; *Frdl.* **4**, 286; D. R. P. 89144; *Frdl.* **4**, 288; D. R. P. 90720; *Frdl.* **4**, 282; D. R. P. 91508; *Frdl.* **4**, 291; D. R. P. 92800; *Frdl.* **4**, 287; D. R. P. 92998; *Frdl.* **4**, 285; D. R. P. 94125; *Frdl.* **4**, 290; D. R. P. 109613; *Frdl.* **5**, 281; D. R. P. 119959; *Frdl.* **6**, 339; D. R. P. 120622; *Frdl.* **6**, 340; D. R. P. 121315; *Frdl.* **6**, 338. Ältere Angaben über die bei der Einw. von Schwefelsäure auf 1.5-Dinitro-anthrachinon entstehenden Farbstoffe: LIFSCHÜTZ, *B.* **17**, 893; PRZIBRAM & Co., D. R. P. 6526; *Frdl.* **1**, 310. Erhitzt man 1.5-Dinitro-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 10—50% SO_3, am besten unter Zusatz von Schwefelsäure, bis zur Wasserlöslichkeit auf 120—130°, so enthält die Schmelze eine chinonimidartige Verbindung nebenstehender Formel („Zwischenprodukt"), welche man durch Eingießen in stark gekühlte Kaliumchlorid- oder Natriumchloridlösung isolieren kann (BAYER & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 277; *C.* **1900** I, 320). Das Zwischenprodukt gibt beim Eingießen seiner schwefelsauren Lösung in Wasser (unter Abspaltung von Ammoniak und Selbstreduktion) 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), beim Eingießen in schweflige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfitlösung 1.3.5.7-Tetraoxy-4.8-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (B. & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 277; D. R. P. 115002; *Frdl.* **6**, 344; *C.* **1900** II, 1094).

O NH
HO_3S· CO ·OH
HO· CO ·SO_3H
NH O

Erhitzt man 1.5-Dinitro-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von krystallisierter Borsäure auf 220—230°, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser und kocht auf, so erhält man im wesentlichen 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 79768; *Frdl.* **4**, 294). Darstellung von Farbstoffen durch Erhitzen des 1.5-Dinitro-anthrachinons mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure in Gegenwart von aromatischen Aminen: BAYER & Co., D. R. P. 83085; *Frdl.* **4**, 298. Über eine durch Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Nitrosylsulfat und Schwefelsäuremonohydrat auf ca. 180° entstehende stickstoffhaltige, schwefelfreie Substanz vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 113676; *Frdl.* **6**, 342; *C.* **1900** II, 831. 1.5-Dinitro-anthrachinon wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen (RÖMER, *B.* **16**, 365). Liefert beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser auf 190—200° 1.5-Dioxy-anthrachinon (Anthrarufin) (BAYER & Co., D. R. P. 158891; *C.* **1905** I, 842). Auch beim Erhitzen mit Pyridin auf 180° bis 200° entsteht Anthrarufin (BAYER & Co., D. R. P. 145238; *C.* **1903** II, 1099). 1.5-Dinitro-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen von Alkalisulfiten Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (BAYER & Co., D. R. P. 164292; *C.* **1905** II, 1474). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 1.5-Dimethoxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D.R.P. 77818, 167699; *Frdl.* **4**, 304; **8**, 266). Liefert mit Thiophenol in Gegenwart von alkoh. Kali 1.5-Bis-phenylthio-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 210). Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Kalium-β-naphtholat und Alkohol auf 105° entsteht 1.5-Di-β-naphthoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). 1.5-Dinitro-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit aromatischen Aminen (z. B. Anilin, p-Toluidin) zuerst 5-Nitro-1-arylamino-anthrachinon, dann 1.5-Bis-arylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 106227; *Frdl.* **5**, 308). Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl. KAUFLER, *C.* **1903** I, 721. 1.5-Dinitro-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit Sulfonsäuren aromatischer Amine in Gegenwart von Wasser auf über 100° lösliche Anthracenfarbstoffe (Arylaminoanthrachinon-derivate) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137566; *C.* **1903** I, 113). Halogenierung dieser

Farbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 138166; *C.* **1903** I, 210. Umsetzung der Halogenderivate mit aromatischen Aminen: B. A. S. F., D. R. P. 138542; *C.* **1903** I, 372.

1.5-Dinitro-anthrachinon-monoxim $C_{14}H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_{14}H_6O:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon bei mehrtägigem Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und absol. Alkohol im Druckrohr auf 120—130° (LIST, *B.* **26**, 2457). — Rosa Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 253°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit gelbroter Farbe.

1.6-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthrachinon bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Dinitroanthrachinonen (Höchster Farbwerke, D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 256°. — Gibt mit der berechneten Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung 5-Nitro-2-methoxy-anthrachinon, bei mehrtägigem Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Natronlauge 1.6-Dimethoxy-anthrachinon.

1.7-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthrachinon bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Dinitroanthrachinonen (Höchster Farbwerke, D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 293°. — Gibt mit der berechneten Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung 8-Nitro-2-methoxy-anthrachinon, bei mehrtägigem Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Natronlauge 1.7-Dimethoxy-anthrachinon.

1.8-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthrachinon mit Salpeterschwefe säure, neben 1.5-, 1.6-, 1.7-, 2.6- und 2.7-Dinitro-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Tiefgelbe Prismen (aus Essigsäureanhydrid). F: 312° (H. F., D. R. P. 167699). — Gibt bei der Reduktion mit kochender Natriumsulfidlösung 1.8-Diamino-anthrachinon (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638, 639). Bei der Reduktion von (20 g) 1.8-Dinitro-anthrachinon mit alkal. Zinnchlorürlösung (aus 60 g Zinnchlorür, 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von 34° Bé) entsteht 1.8-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2942). Behandelt man 1.8-Dinitro-anthrachinon mit 3 Tln. Phenylhydrazin in 200 ccm Alkohol, so erhält man 8-Nitro-1-hydroxylamino-anthrachinon (R. E. SCH., G., *B.* **29**, 2942). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin 8-Nitro-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 147851; *C.* **1904** I, 132). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (10—50% SO_3) und Schwefel ähnliche Farbstoffe wie 1.5-Dinitro-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 105567; *Frdl.* **5**, 279; *C.* **1900** I, 320). Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht ein Tetrabrom-1.8-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128845; *C.* **1902** I, 506). Beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser entsteht 1.8-Dioxy-anthrachinon (Chrysazin) (B. & Co., D. R. P. 158891; *C.* **1905** I, 842). Beim Erhitzen mit Pyridin am Rückflußkühler entsteht unter Entweichen nitroser Gase Chrysazin (B. & Co., D. R. P. 145238; *C.* **1903** II, 1099). 1.8-Dinitro-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen von Alkalisulfiten Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (B. & Co., D. R. P. 164292; *C.* **1905** II, 1474). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Natronlauge 1.8-Dimethoxy-anthrachinon (H. F., D. R. P. 77818, 167699; *Frdl.* **4**, 304; **8**, 266). Setzt sich mit Kalium-o-kresolat zu 8-Nitro-1-o-kresoxy-anthrachinon um (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Umsetzung mit Dimethylanilin s. o. Reagiert mit p-Toluidin unter Bildung von 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon und 1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). Einw. von Phenylhydrazin auf 1.8-Dinitro-anthrachinon s. o.

2.6-Dinitro-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Dinitroanthrachinonen (Höchster Farbwerke, D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Gelbliche Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 330°. — Gibt bei mehrtägigem Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 2.6-Dimethoxy-anthrachinon.

2.7-Dinitro-anthrachinon, „β-Dinitroanthrachinon" $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 640. — *B.* Beim Behandeln von Anthracen in Eisessigsuspension mit Salpetersäure (D: 1,4) (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **101**, 340; *J.* **1867**, 602; vgl. ANDERSON, *A.* **122**, 302). Bei der Nitrierung von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure, neben anderen Dinitroanthrachinonen (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — *Darst.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (D: 1,38—1,40) und 2500 ccm Wasser trägt man bis 15 g Anthracen ein, schüttelt, bis alles Anthracen in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Man filtriert siedend heiß und löst je 1 g des Niederschlages in 1 Liter kochendem 95%igem Alkohol. Aus der noch warmen Lösung scheidet sich 2.7-Dinitro-anthrachinon ab (F., *J. pr.* [1] **105**, 129; *J.* **1868**, 395). Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen mit 2.7-Dinitro-anthrachinon (S. 796). Man kocht dieselbe mit

Eisessig und CrO_3, wobei das Chrysen zu Phthalsäure oxydiert wird, das 2.7-Dinitro-anthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **9**, 263). — Wenig gefärbte Nadeln (aus Eisessig). F: 262° (H. F., D. R. P. 167699), F: 280° (E. SCH.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt in nahezu farblosen Blättchen (E. SCH.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas mehr in siedendem Eisessig (E. SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub etwas Anthracen (E. SCH.). Wird von $SnCl_2$ und Kalilauge (E. SCH.), sowie durch Kochen mit Natriumsulfidlösung (N., W.) in 2.7-Diamino-anthrachinon übergeführt. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° entsteht ein schwarzer Körper, der sich in verd. Kalilauge mit blauvioletter Farbe löst (E. SCH.). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 2.7-Dimethoxy-anthrachinon (H. F., D. R. P. 77818, 167699; *Frdl.* **4**, 304; **8**, 266). — Zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche durch Farbe und Krystallform so charakterisiert sind, daß durch die Bildung dieser Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können („Reagens von FRITZSCHE"; vgl. *J. pr.* [1] **101**, 340; **105**, 132).

Verbindung mit Stilben $C_{14}H_6O_6N_2 + C_{14}H_{12}$. Orangerote Blättchen (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **105**, 135; *J.* **1868**, 398).

Verbindung mit Anthracen $C_{14}H_6O_6N_2 + C_{14}H_{10}$. *Darst.* Durch Auflösen von 9 Tln. Anthracen und 10 Tln. 2.7-Dinitro-anthrachinon in 100 Tln. kochendem Steinkohlenteeröl (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **105**, 134; *J.* **1868**, 397). — Violette Blättchen.

Verbindung mit Chrysen $C_{14}H_6O_6N_2 + C_{18}H_{12}$. *B.* Aus rohem (chrysenhaltigem) Anthracen durch Einw. von Salpetersäure auf die alkoh. Lösung (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **9**, 250; vgl. BOLLEY, TUCHSCHMIDT, *B.* **3**, 811). — Rote Nadeln. F: 294° (E. SCH.). Löst sich sogar bei Siedehitze äußerst wenig in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig (E. SCH.). — Behandlung mit CrO_3 in Eisessig gibt 2.7-Dinitro-anthrachinon, während Chrysen zu Phthalsäure oxydiert wird (E. SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen; durch Wasser wird aus der Lösung nur 2.7-Dinitro-anthrachinon gefällt, weil das Chrysen als Sulfonsäure in Lösung bleibt (E. SCH.). Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten 2.7-Dinitro-anthrachinon aus (E. SCH.).

4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon $C_{14}H_4O_6N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon durch Nitrieren (BAYER & Co., D. R. P. 137782; *C.* **1903** I, 108). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (B. & Co., D. R. P. 137782). — Gibt, mit Methylamin erhitzt, 1.4.5.8-Tetrakis-[methylamino]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750), mit Dimethylamin 4.8-Dinitro-1.5-bis-[dimethylamino]-anthrachinon, bei stärkerer Einw. 1.4.5.8-Tetrakis-[dimethylamino]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372), mit p-Toluidin 1.4.5.8-Tetra-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 127458; *C.* **1902** I, 506).

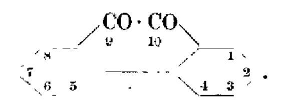
4.5-Dichlor-1.8-dinitro-anthrachinon $C_{14}H_4O_6N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 1.8-Dichlor-anthrachinon durch Nitrieren (BAYER & Co., D. R. P. 137782; *C.* **1903** I, 108). — Löst sich in Eisessig gelb, in Pyridin braungelb; schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Beim Erhitzen mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 137782) entsteht 1.4.5.8-Tetra-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 127459; *C.* **1902** I, 550).

2-Brom-x.x-dinitro-anthrachinon (?) $C_{14}H_5O_6N_2Br$. *B.* Durch Eintragen von 2.9.10-Tribrom-anthracen in ein Gemisch von 2 Tln. rauchender Schwefelsäure und 3 Tln. rauchender Salpetersäure und längeres Kochen der Flüssigkeit (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* **14**, 1333). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 213°. Nicht sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, weniger in Äther und Alkohol.

x.x-Dibrom-x.x-dinitro-anthrachinon (?) $C_{14}H_4O_6N_2Br_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Tl. 9.10.x.x-Tetrabrom-anthracen mit 10 Tln. Salpeterschwefelsäure (2 Tle. rauchende Schwefelsäure, 3 Tle. rauchende Salpetersäure) (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* **14**, 1337). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239°. Nicht sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Chloroform und Benzol. — Dibromdinitroanthrachinon gibt an alkoh. Ammoniak leicht Brom ab.

x.x.x.x-Tetrabrom-x.x-dinitro-anthrachinon (?) $C_{14}H_2O_6N_2Br_4$. *B.* Bei längerem Kochen von 9.10-Dibrom-anthracen-tetrabromid-(1.2.3.4) (Bd. V, S. 611) mit 15—20 Tln. Salpetersäure (D: 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* **14**, 981). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. Löslich in Äther, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimierbar.

4. ***9.10-Dioxo-phenanthren-dihydrid-(9.10), Phenanthrenchinon-(9.10),*** gewöhnlich schlechthin ***Phenanthrenchinon*** genannt $C_{14}H_8O_2$ =



Bildung.

Aus Phenanthren bei der Oxydation mit Chromsäure (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 365), mit Manganisalzen (W. LANG, D. R. P. 189178; *C.* **1908** I, 73), mit Diacetyl-orthosalpetersäure (Bd. II, S. 171) (PICTET, KLEIN, *C.* **1903** II, 1109), durch elektrolytische Oxydation in Gegenwart von Cerosalzen unterhalb 60° (Höchster Farbw., D. R. P. 152063; *C.* **1904** II, 71). Bei der Oxydation des 9-Äthyl-phenanthrens mit Chromsäure (PSCHORR, *B.* **39**, 3129). Durch Einw. des Luftsauerstoffes auf die Lösung, die man bei der elektrolytischen Reduktion der Diphensäure erhält (METTLER, *B.* **39**, 2940).

Darstellung.

Die Lösung von 1 Tl. Phenanthren in 4—5 Tln. warmem Eisessig wird mit einer heißen Lösung von 2,2 Tln. CrO_3 in 5—6 Tln. Eisessig versetzt; nach vollendeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destilliert dann die meiste Essigsäure ab und fällt den Rückstand mit Wasser; zur Trennung vom Anthrachinon löst man den Niederschlag in $NaHSO_3$-Lösung, fällt die kalte Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol, Benzol oder Eisessig um (GRAEBE, *A.* **167**, 140). — In großen Schalen erwärmt man 900 g konz. Schwefelsäure, $1^1/_2$ Liter Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohes) Phenanthren hinzu; nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g $K_2Cr_2O_7$ hinzu und kocht; dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulverisiert ihn und läßt ihn 24 Stdn. lang mit konz. Schwefelsäure angerührt stehen; jetzt gibt man Wasser hinzu, filtriert, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verd. Natronlauge, wäscht das Ungelöste mit Äther und löst es dann in $NaHSO_3$-Lösung (s. o.) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 38).

Physikalische Eigenschaften.

Orangefarbene lange Nadeln. F: 202° (HAYDUCK, *A.* **167**, 184), 205° (GRAEBE, *A.* **167**, 142), 206,5—207,5° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Destilliert unzersetzt oberhalb 360° (GRAE.). Sublimiert in orangeroten Tafeln (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 366). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF. Über die Flüchtigkeit im Vakuum s. HANSEN, *B.* **42**, 214. D_4 (fest): 1,4045 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1071). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, wenig löslich in Alkohol, leichter in Äther, leicht in heißem Eisessig (GRAE.; HAY.). Colorimetrische Untersuchung der Farbintensität in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol): HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4168. Absorptionsspektrum: BALY, STEWART, *Soc.* **89**, 504. Phenanthrenchinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (FITT., O.; HAY.); bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelblichrot; häufig krystallisiert ein rotes Sulfat aus; bei weiterem Verdünnen mit Wasser wird dieses Sulfat völlig hydrolysiert (KEHRMANN, MATTISSON, *B.* **35**, 344). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1547,4 Cal., bei konstantem Druck: 1548,0 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 514; *A. ch.* [7] **21**, 563).

Chemisches Verhalten.

Phenanthrenchinon geht bei der Oxydation mit CrO_3 in Diphensäure über (FITT., O.; FITT., SCHMITZ, *A.* **193**, 116). Kaliumpermanganat für sich allein oxydiert Phenanthrenchinon zu Diphensäure, während es bei Zusatz von NaOH Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3$ und dann Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 211). Phenanthrenchinon wird durch H_2O_2 zu Diphensäure oxydiert (HOLLEMAN, *R.* **23**, 171). Einw. von Luft auf die Lösung von Phenanthrenchinon in alkoh. Kali (Bildung von Diphensäure s. S. 798). Phenanthrenchinon, über erhitztes Bleioxyd geleitet, wird ziemlich glatt zu Diphenylenketon oxydiert (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 502). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit konz. Schwefelsäure tritt anfangs geringe CO_2-Entwicklung, zum Schluß heftige SO_2-Entwicklung auf (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **137**, 263). Phenanthrenchinon wird beim Glühen mit Zinkstaub in Phenanthren umgewandelt (FITT., O.; GRAE.). Wird im Gegensatz zu Anthrachinon durch schweflige Säure verhältnismäßig leicht reduziert: erhitzt man Phenanthrenchinon mit wäßr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade, so entsteht Hydrophenanthrenchinon (Bd. VI, S. 1035). Einw. von flüssigem SO_2 s. S. 798 (GRAE.). Schwefelwasserstoff reduziert Phenanthrenchinon in heißer alkoh. Suspension zu Hydrophenanthrenchinon (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3124). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Äther scheidet an der Sonne bald Hydrophenanthrenchinon unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd ab (KLINGER, *B.* **19**, 1869). Bildung von Hydrophenanthrenchinon beim Eindampfen von Phenanthrenchinon mit Kalilauge s. S. 798. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und rotem Phosphor entsteht 9-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) neben Di-[phenanthryl-(9)]-äther (Bd. VI, S. 707)

und 2.3;4.5-Bis-diphenylen-furan (Syst. No. 2377) (JAPP, FINDLEY. *Soc.* **71**, 1115); kocht man aber 100 g Phenanthrenchinon 4 Stdn. mit einem Gemisch aus 300 ccm Eisessig, 2,5 ccm höchst konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und 25 g rotem Phosphor, so resultiert Hydrophenanthrenchinon-monoacetat (Bd. VI, S. 1036) (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 770). Bei 20 Minuten langem Kochen von 3 g Phenanthrenchinon mit 45 ccm Eisessig und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) entstehen jodhaltige schwarze Blättchen, die von Disulfitlauge in eine Verbindung $C_{30}H_{20}O_4$ (?) [hellbraune Nadeln (aus Alkohol); F: 203°; ziemlich leicht löslich in Alkohol] umgewandelt werden (LAGODZINSKI, *B.* **38**, 2306). Über Reduktion mit Phenylhydrazin s. S. 800.

Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Phenanthrenchinon und rotem Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **41**, 4219) oder bei direkter Einw. von PCl_5 auf Phenanthrenchinon, besser in Gegenwart von Benzol, entsteht Dichlorphenanthron $C_{14}H_8OCl_2$ (S. 477) (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] **28**, 169; J. SCHM., LU.). Bei anhaltendem Erhitzen von Phenanthrenchinon mit $SbCl_5$ auf 150—160°, zuletzt auf 360°, entsteht Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ neben wenig Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, WÓJEIK, *B.* **16**, 2871). Phenanthrenchinon liefert mit überschüssigem Brom und Wasser unter Eiskühlung die Verbindung $C_{14}H_8O_2 + 2Br$ (S. 800) (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3556). Erhitzt man in einem geschlossenen Rohr 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon mit 1 Mol.-Gew. Brom und Wasser auf 100°, so wird 2-Brom-phenanthrenchinon (S. 804) gebildet (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3558); mit 2 Mol.-Gew. Brom und Wasser bei 150—160° entsteht 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3569). Beim Lösen von Phenanthrenchinon in Salpetersäure (D: 1,4) entsteht die additionelle Verbindung $C_{14}H_8O_2 + HNO_3$ (S. 800) (KEHRMANN, MATTISSON, *B.* **35**, 343). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4—1,45) bilden sich 2-Nitrophenanthrenchinon (WERNER, *B.* **37**, 3086; *A.* **321**, 336) und 4-Nitro-phenanthrenchinon neben wenig 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (J. SCHM., AUSTIN, *B.* **36**, 3731). Letzteres entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemisch von rauchender und konz. Salpetersäure (WERNER, *A.* **321**, 336; vgl. KIKINA, Ж. **32**, 175; *C.* **1900** II, 117); beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure bildet sich 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (GRAEBE, *A.* **167**, 144) neben 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon (J. SCHM., KÄMPF, *B.* **35**, 3121; **36**, 3739).

Phenanthrenchinon geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Diphenylenglykolsäure über (BAEYER, FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 126; FRIEDL., *B.* **10**, 534); daneben entsteht Diphenylenketon (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 211). Bei mehrtägigem Kochen mit Kalilauge oder Barytlösung werden außer Diphenylenglykolsäure und Diphenylenketon auch Diphenylencarbinol gebildet (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 47). Beim Eindampfen von Phenanthrenchinon mit Kalilauge entsteht erst Hydrophenanthrenchinon, das sich nach Zusatz von Wasser an der Luft zu Phenanthrenchinhydron oxydiert, dann Diphenyl (GRAEBE, *A.* **167**, 144). Phenanthrenchinon löst sich in alkoh. Kali; schüttelt man die Lösung, so phosphoresciert sie im Dunkeln weiß (infolge der durch Luft bewirkten Oxydation) und enthält nach einiger Zeit Diphensäure (LACHOWICZ, *B.* **16**, 332; *J. pr.* [2] **28**, 170). Gibt bei 6—8-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge als Hauptprodukt [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure, isoliert nach Ansäuern des Reaktionsproduktes als Lacton $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CO \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot O \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 2485), neben geringen Mengen Diphensäure, bei längerem Kochen tritt entsprechend der Dauer desselben das Lacton gegenüber der Diphensäure zurück (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 440; vgl. ANSCH., SCHU., *A.* **196**, 50). Phenanthrenchinon zerfällt beim Glühen mit Natronkalk glatt in Diphenyl, CO_2 und Wasserstoff (GRAEBE, *A.* **167**, 145). Beim Glühen mit gebranntem Kalk treten jedoch Fluoren und Diphenylenketon auf (ANSCH., SCHU.).

Leitet man Ammoniakgas in eine warme alkoh. Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich Phenanthrenchinon-monoimid aus (ANSCH., SCHU.; ZINCKE, *B.* **12**, 1642). Phenanthrenchinon liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° zwei Verbindungen $C_{28}H_{19}ON_3$ (S. 801), Phenanthrazin $C_{28}H_{16}N_2$ (Syst. No. 3499), Phenanthrenchinondiimid (S. 803) und andere Produkte (v. SOMMARUGA, *M.* **1**, 145). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Ammoniumformiat auf 240—250° entsteht Phenanthrazin (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 334). Phenanthrenchinon gibt beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol leicht Phenanthrenchinon-monoxim (GOLDSCHMIDT, *B.* **16**, 2178); beim Kochen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol, zweckmäßig unter Zusatz von $BaCO_3$ (SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 2455), erhält man Phenanthrenchinon-dioxim (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 1991). Erhitzt man Phenanthrenchinon mit der gleichen Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins und Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure im Druckrohr auf 180°, so bildet sich Phenanthrofurazan $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C{:}N \\ | \quad\;\; | \\ C_6H_4\cdot C{:}N \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 4497) (Go.). Beim Abkühlen einer Lösung von Phenanthrenchinon in flüssigem SO_2 auf —50° scheidet sich eine additionelle Verbindung in ziegelroten Krystallen aus (K. H. MEYER, *B.* **41**, 2574). Phenanthrenchinon

gibt beim Erwärmen mit Natriumdisulfit in Wasser ein Additionsprodukt (s. u.) (GRAEBE, *A.* **167**, 143, 150; vgl. auch REICHARD, *P. C. H.* **47**, 310).

Phenanthrenchinon reagiert auch bei Gegenwart von Kondensationsmitteln nicht mit Äthylmercaptan (TARBOURIECH, *Bl.* [3] **25**, 314). Über eine Reaktion mit Äthylalkohol bei Gegenwart von KOH s. S. 798, Zeile 23 v. u. Äquimolekulare Mengen Phenanthrenchinon und α-Naphthol, in Benzin gelöst, vereinigen sich zu einer roten Additionsverbindung (S. 801), die schon durch Alkohol oder Äther sofort zerlegt wird (K. H. MEYER, *B.* **42**, 1153). Über Verbindungen, die durch Vereinigung von Phenanthrenchinon mit der äquimolekularen Menge eines Phenols (Phenol, α-Naphthol, Resorcin) ohne Wasseraustritt bei stundenlangem Kochen in Eisessig bei Gegenwart von Kondensationsmitteln entstehen, vgl. DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360. Phenanthrenchinon reagiert mit Acetaldehyd im Sonnenlicht unter Bildung von Hydrophenanthrenchinon-monoacetat (Bd. VI, S. 1036); analog verläuft die Reaktion mit anderen Aldehyden (KLINGER, *A.* **249**, 138). Einw. von Aldehydammoniak auf Phenanthrenchinon: JAPP, WILCOCK, *Soc.* **39**, 228. Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd im geschlossenen Rohr auf 250—270° entsteht eine Verbindung $C_{35}H_{24}O$ (S. 802) neben viel Benzoesäure (JAPP, WILC., *Soc.* **37**, 661). In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd unter Bildung von 2-Phenyl-4.5-diphenylen-oxazol $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C-N \\ | \qquad \| \\ C_6H_4\cdot C-O\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4205); analoge Produkte liefert die Reaktion mit Cuminaldehyd und Furfurol (JAPP, WILC., *Soc.* **39**, 225); mit Salicylaldehyd oder p-Oxy-benzaldehyd und NH_3 entsteht aber 2-[2- bezw. 4-Oxy-phenyl]-4.5-diphenylen-imidazol $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C-N \\ | \qquad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 3519) (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 146). Phenanthrenchinon liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Aceton in zugeschmolzenem Rohr auf 200° 9-Oxy-10-oxo-9-acetonyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Acetonphenanthrenchinon, Syst. No. 781) (JAPP, STR., *Soc.* **41**, 274). Fügt man zu einem Gemisch von Phenanthrenchinon und 3 Mol.-Gew. Aceton eine geringe Menge konz. Kalilauge, so entsteht dieselbe Verbindung und daneben 9.10-Dioxy-9.10-diacetonyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Diacetonphenanthrenchinon, Syst. No. 808) (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2826; *Soc.* **47**, 13); wendet man überschüssige Kalilauge an, so wird neben Diacetonphenanthrenchinon 1.2-Diphenylen-cyclopenten-(2)-ol-(1)-on-(4) (Anhydroacetonphenanthrenchinon, Syst. No. 755) gebildet (JAPP, MI.). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon mit Aceton entsteht 10-Oxo-9-amino-9-acetonyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 1874) (JAPP, STR., *Soc.* **41**, 270; JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1032). Phenanthrenchinon gibt mit Acetophenon in Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure 3-Acetoxy-2-phenyl-4.5-diphenylen-furan (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 712). Kondensiert sich mit Phenylaceton zu 1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (Syst. No. 759) und einer isomeren Verbindung $C_{23}H_{16}O_2$ (S. 802) (H. LANG, *M.* **26**, 201).

Phenanthrenchinon liefert bei der Behandlung mit einem großen Überschuß 30%iger Blausäure bei Zimmertemperatur das nadelförmige Phenanthrenchinon-bis-hydrocyanid (Syst. No. 1168) (JAPP, MILLER, *B.* **16**, 2417; *Soc.* **51**, 32; JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 687), mit wasserfreier Blausäure bei 60° das stereoisomere blättchenförmige Phenanthrenchinon-bis-hydrocyanid (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 689). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Hydrophenanthrenchinon-diacetat, eine Verbindung $C_{33}H_{22}O_7$ (?) (S. 802) und eine in bronzeglänzenden Rhomboedern krystallisierende Verbindung (SCHARWIN, *B.* **38**, 1270). Phenanthrenchinon liefert mit Harnstoff die Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (Formel I) (Syst. No. 3596) und $C_{16}H_{12}O_2N_4$ (Formel II) (Syst. No. 4145) und mit Thioharnstoff die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4S_2$ (Syst. No. 4145) (GRIMALDI, *G.* **25** I, 79; **27** I, 229, 232, 245). Wird durch Kochen mit Glykolsäure und methylalkoh. Kali und Ansäuern des Reaktionsproduktes in das Lacton der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot CO \\ | \qquad \| \\ C_6H_4\cdot C-O\end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 2485) übergeführt (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 447). Kondensiert sich mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **17**, 344), Kalilauge (oder Ammoniak, aber nicht von Chlorwasserstoff) (JAPP, STR., *Soc.* **43**, 27; *B.* **16**, 275, 726) unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_4\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1324). Gibt mit Benzoylessigester in Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 713).

I. $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\!<\!{NH \atop NH}\!>\!CO \\ | \\ C_6H_4\cdot CO\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\!<\!{NH \atop NH}\!>\!CO \\ | \\ C_6H_4\cdot C\!<\!{NH \atop NH}\!>\!CO\end{matrix}$

Phenanthrenchinon gibt beim Erhitzen mit Methylamin 1-Methyl-4.5-diphenylen-imidazol (Syst. No. 3489), mit Benzylamin 2-Phenyl-4.5-diphenylen-oxazol (Syst. No. 4205); in beiden Fällen wird daneben Phenanthrazin (Syst. No. 3499) und „Phenanthroxazin" $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot C-O-C\cdot C_6H_4 \end{matrix}$ (Syst. No. 4210) gebildet (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 46; *B.* **34**, 806). Phenanthrenchinon verbindet sich mit Äthylendiamin zu Dihydro-phenanthropyrazin $C_{16}H_{12}N_2$ (Syst. No. 3489), das sich leicht zu Phenanthropyrazin $C_{16}H_{10}N_2$ (Syst. No. 3490) oxydiert (MASON, *B.* **19**, 112; **20**, 267; *Soc.* **55**, 98; **63**, 1286). Ähnlich bildet sich mit Propylendiamin Methylphenanthropyrazin (STRACHE, *B.* **21**, 2362). Mit o-Phenylendiamin entsteht Phenanthrophenazin $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N \\ C_6H_4\cdot C:N \end{matrix}\!\!>C_6H_4$ (Syst. No. 3493) (HINSBERG, *A.* **237**, 340). Phenanthrenchinon verbindet sich mit 1.2.4-Triamino-benzol zu der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N- \\ C_6H_4\cdot C:N- \end{matrix}C_6H_3-NH_2$ (Syst. No. 3725) (WITT, *B.* **19**, 446). Phenanthrenchinon kondensiert sich mit 2-Amino-diphenylamin in Eisessig zum Farbstoff Flavindulin (N-Phenyl-phenanthrophenazoniumsalz, Syst. No. 3493) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79570; *Frdl.* **4**, 399; HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 266). Durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit alkylierten p-Arylendiamin-thiosulfonsäuren in Alkohol oder Essigsäure entstehen blaue Thiazinfarbstoffe (FRIES, D. R. P. 126963; *C.* **1902** I, 88). Phenanthrenchinon kondensiert sich in Benzol oder Alkohol mit o-Aminophenol zu einer farblosen Pseudobase $C_{20}H_{13}O_2N$ (Syst. No. 4204), die mit starken Säuren in violette Phenanthrophenazoxoniumsalze $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N \\ C_6H_4\cdot C:O(Ac) \end{matrix}\!\!>C_6H_4$ übergeht (KEHRMANN, *B.* **38**, 2953; KEH., WINKELMANN, **40**, 613; vgl. HANTZSCH, *B.* **39**, 158). Aus Phenanthrenchinon und 3-Oxy-4-amino-dialkylanilinen entstehen blaue, beizenfärbende Oxazinfarbstoffe (FRIES, D. R. P. 130743; *C.* **1902** I, 1139). Phenanthrenchinon liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Alkohol ein Monophenylhydrazon (ZINCKE, *B.* **16**, 1564; BAMBERGER, J. GROB, *B.* **34**, 533). Wird in warmer alkoh. Suspension durch 1 Mol.-Gew. essigsaures Phenylhydrazin zum Hydrophenanthrenchinon reduziert (SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3123); bei der Einw. von freiem überschüssigem Phenylhydrazin in Äther entsteht Phenanthroxazin (BAM., J. GROB). Zinkdiäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlegen des Produktes mit Alkohol erhält man die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ (S. 802) (JAPP, *B.* **12**, 1306; **13**, 762; *Soc.* **35**, 526; **37**, 408). Phenanthrenchinon liefert mit Methylmagnesiumjodid 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 248). Analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumjodid (WERNER, A. GROB, *B.* **37**, 2902). Phenanthrenchinon gibt beim Kochen mit 2.3-Diamino-chinoxalin in Eisessiglösung die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot C:N- \\ C_6H_4\cdot C:N\cdot C:N- \end{matrix}C_6H_4$ (Syst. No. 4034) (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4042).

Nachweis.

Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm rohem (thiotolenhaltigem) Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Schütteln 4 ccm konz. Schwefelsäure hinzu; nach einigen Minuten gießt man etwas von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Äther; der Äther färbt sich intensiv rotviolett (Bildung des Farbstoffes $C_{19}H_{12}OS$; Syst. No. 2364, bei Thiotolen) (LAUBENHEIMER, *B.* **8**, 224; V. MEYER, *B.* **16**, 1624; ODERNHEIMER, *B.* **17**, 1338). Die Reaktion läßt sich analog mit thiophenhaltigem Benzol ausführen, wenn man zum Lösen des betreffenden Farbstoffes $C_{18}H_{10}OS$ (OD.) statt Äther Chloroform anwendet; in diesem Falle erhält man eine smaragdgrüne Lösung (V. MEYER, *B.* **16**, 2972). Wird eine Suspension von 0,1 g Phenanthrenchinon in 5 ccm Wasser mit 1 g Natriumthiosulfat und tropfenweise mit so viel $30^0/_0$iger Essigsäure versetzt, daß sich SO_2 nur allmählich entwickelt, so geht unter Luftabschluß das orangegelbe Phenanthrenchinon im Laufe einiger Tage in ein dunkelrotes Pulver über; beim Öffnen des Röhrchens ist neben SO_2 auch H_2S durch den Geruch nachweisbar (REICHARD, *P. C. H.* **46**, 813). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1153.

Additionelle Verbindungen des Phenanthrenchinons.

$C_{14}H_8O_2 + 2\,Br$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und überschüssigem Brom unter Eiskühlung, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Wasser (J. SCHMIDT, *B.* **37**, 3551; J. SCH., JUNGHANS, *B.* **37**, 3556). — Harte rotbraune Masse. — Gibt sehr leicht Brom ab.

$C_{14}H_8O_2 + HNO_3$. *B.* Durch Lösen von Phenanthrenchinon in Salpetersäure (D: 1,4) (KEHRMANN, MATTISSON, *B.* **35**, 343). — Rotgelbe Prismen (aus Salpetersäure). — Wird von Wasser sofort zerlegt.

$C_{14}H_8O_2 + NaHSO_3 + 2H_2O$. *B.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in einer warmen konz. Natriumdisulfitlösung (GRAEBE, *A.* **167**, 150). — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, teilweise unter Zersetzung in die beiden Komponenten; reichlich löslich in Alkohol (G.). — Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt (G.). Gibt in wäßr. Lösung mit Zinkstaub Hydrophenanthrenchinon (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904** II, 167). Verhalten bei längerem Stehen mit Natriumdisulfitlösung: REICHARD, *P. C. H.* **47**, 310.

$C_{14}H_8O_2 + ZnCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Eisessig (JAPP, TURNER, *Soc.* **57**, 5; K. H. MEYER, *B.* **41**, 2574). — Rotbraune oder rotviolette Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 300° (J., T.). — Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt (J., T.).

$2C_{14}H_8O_2 + HgCl_2$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Aceton (J., T., *Soc.* **57**, 6). Durch Vereinigen der Lösungen von Phenanthrenchinon in Chloroform und von $HgCl_2$ in Eisessig (K. H. M., *B.* **41**, 2574). — Rote Prismen (aus Aceton). F: 222—223° (J., T.).

$C_{14}H_8O_2 + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Chloroform (K. H. M., *B.* **41**, 2574). — Dunkelgrüne Nädelchen (aus Chloroform). Wird an der Luft rot, beim Erhitzen oder im Exsiccator wieder grün. Aus Benzol erhält man grüne Krystalle mit 1 Mol. C_6H_6.

$3C_{14}H_8O_2 + FeCl_3$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Eisessig (K. H. M., *B.* **41**, 2574). — Rostrote Prismen.

$2C_{14}H_8O_2 + Hg(CN)_2$. *B.* Aus den Komponenten in Aceton (J., T., *Soc.* **57**, 7). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 222—223°.

Verbindung von Phenanthrenchinon mit α-Naphthol $C_{24}H_{16}O_3 = C_{14}H_8O_2 + C_{10}H_8O$ (vgl. auch unten die Verbindung $C_{24}H_{16}O_3$. *B.* Aus den Komponenten in viel Benzin (K. H. M., *B.* **42**, 1153). — Rote Blättchen. F: 139°. — Wird durch Alkohol und Äther momentan in die Komponenten zersetzt, wobei α-Naphthol in Lösung geht und das Phenanthrenchinon fast ganz ungelöst bleibt.

Verbindung von Phenanthrenchinon mit Phenanthrenhydrochinon, Phenanthrenchinhydron $C_{28}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Man dampft Phenanthrenchinon mit konz. Kalilauge ein, verdünnt mit Wasser und läßt an der Luft stehen (GRAEBE, *A.* **167**, 144). — *Darst.* Man kocht eine schwefligsaure Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 69 Anm. 2). — Lange glänzende schwarze Nadeln. F: 167—169° (KLINGER, *B.* **19**, 1870). — Wandelt sich beim Erwärmen mit Alkohol in Phenanthrenchinon um (L., J.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Phenanthrenchinon.

Bei 282° schmelzende Verbindung $C_{28}H_{19}ON_3$ („Diphenanthrenoxytriimid"). *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 100°, neben anderen Produkten (v. SOMMARUGA, *M.* **1**, 149). — Kleine gelbliche Nadeln. F: 282°. Unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. — Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure unverändert.

Oberhalb 300° schmelzende Verbindung $C_{28}H_{19}ON_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 100°, neben anderen Produkten (v. S., *M.* **1**, 157). — Farblose mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. — Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Beim Kochen von 2 Tln. Phenanthrenchinon und 1 Tl. Phenol in 60 Tln. Eisessig mit 2 Tln. wasserfreiem Natriumacetat (DEICHLER, D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). — Farblose Krystalle (aus heißem Eisessig). F: 204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Löslich in Alkalien, wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Liefert eine Diacetylverbindung.

Verbindung $C_{24}H_{16}O_3$ (vgl. auch oben die Additionsverbindung von Phenanthrenchinon und α-Naphthol). *B.* Beim Kochen von 10 kg Phenanthrenchinon und 7 kg α-Naphthol in 300 kg Eisessig mit 20 kg konz. Schwefelsäure (D., D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). — Krystalle (aus Eisessig). F: 124°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in Alkalien. — Liefert eine Diacetylverbindung.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Beim Kochen von 10,4 kg Phenanthrenchinon und 5,5 kg Resorcin in 300 kg Eisessig mit 10 kg geschmolzenem Natriumacetat (D., D. R. P. 109344; *C.* **1900** II, 360). — Gelbe Krystalle. F: 215°. Unlöslich in Wasser; löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln und in Alkalien. — Liefert eine Diacetylverbindung.

Verbindung $C_{35}H_{24}O$ („Phenanthrenbenzalchin"). *B.* Entsteht neben viel Benzoesäure bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phenanthrenchinon mit $1^1/_2$ Tln. reinem Benzaldehyd im geschlossenen Rohr auf 250—270°; man kocht das Produkt mit Alkohol aus und krystallisiert es dann aus der bei 150—170° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers und zuletzt aus CS_2 um (JAPP, WILCOCK, *Soc.* **37**, 661). — Farblose rechtwinklige Tafeln. F: 329,5°. Spurenweise löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem Benzol und CS_2. Sublimiert bei hoher Temperatur, wobei ein großer Teil zersetzt wird. Sehr beständig gegen Reagenzien. — Zerfällt beim Kochen mit Chromsäuregemisch in Benzoesäure und Phenanthrenchinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkdiäthyl wirkt nicht ein; auch Jodwasserstoff mit Phosphor bei 200° ist ohne Wirkung.

Verbindung $C_{23}H_{16}O_2$. *B.* Neben 1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (Syst. No. 759) aus Phenanthrenchinon, Phenylaceton und wäßr. Kalilauge (LANG, *M.* **26**, 211). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 196°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in heißem Xylol und Chloroform.

Verbindung $C_{33}H_{22}O_7$ (?). *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf dem Wasserbade (SCHARWIN, *B.* **38**, 1271). — Farblose Tafeln. Färbt sich am Licht gelb, bei etwa 250° unter Schäumen blau. Löslich in heißem Benzol, Toluol, Xylol, siedendem Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge das Lacton der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CO \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot O \end{matrix}\!\!>\!CO$. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe.

Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{33}H_{22}O_7$ (?) und Phenylhydrazin (SCHARWIN, *B.* **38**, 1271). — Nadeln (aus siedendem Eisessig oder Benzol). F: 251° (Gasentwicklung). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$, vielleicht Hydrophenanthrenchinon-monoäthyläther $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Man läßt Phenanthrenchinon auf (überschüssiges) Zinkdiäthyl in Äther einwirken, kocht das Produkt mit Alkohol und filtriert die entstehende Krystallalkohol enthaltende Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_6O$ ab (JAPP, *Soc.* **35**, 526; *B.* **12**, 1306). Man entfernt den Alkohol durch längeres Stehenlassen der Verbindung über konz. Schwefelsäure im Vakuum (JAPP, *Soc.* **37**, 408; *B.* **13**, 762). — Die alkoholfreie Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das an der Luft in eine klebrige Masse übergeht. Die alkoholhaltige Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_6O$ bildet große rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). F: 77°. Kaum löslich in Wasser, leicht in allen anderen Lösungsmitteln. — Geht an der Luft bald in ein orangegelbes Gummi über. Wird von CrO_3 in Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren. Löst sich leicht in heißer Kalilauge; beim Erkalten scheiden sich flache glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, aus dem CO_2 die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ regeneriert.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3$, vielleicht $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen der alkoholhaltigen Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_6O$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *Soc.* **35**, 527; *B.* **12**, 1307). — Große Prismen. F: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroin.

Verbindung $C_{19}H_{12}OS$, Farbstoff aus Phenanthrenchinon und Thiotolen (LAUBENHEIMERsche Reaktion) s. bei Thiotolen, Syst. No. 2364.

Funktionelle Derivate des Phenanthrenchinons.

Phenanthrenchinon-monoimid $C_{14}H_9ON = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:NH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von NH_3 auf eine heiße Lösung von Phenanthrenchinon in Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 51; ZINCKE, *B.* **12**, 1642) oder in einem Gemisch von 12 Tln. Chloroform und 30 Tln. Alkohol (PSCHORR, *B.* **35**, 2734). — *Darst.* Aus Phenanthrenchinon und alkoh. Ammoniak bei 48-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3561 Anm.). — Goldgelbe Nadeln. F: 158—159° (Z.). 1 Tl. löst sich in ca. 8 Tln. Chloroform (P.). — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 9-Oxy-10-amino-phenanthren (P.). Gibt mit kalten Säuren rote Salze, die aber mit Wasser sofort Phenanthrenchinon abscheiden (A., SCHU.; Z.). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol in NH_3 und Phenanthrenchinon (Z.). Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen eine Verbindung $C_{28}H_{16}ON_2$ (S. 803) (Z.).

Verbindung $C_{28}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l} C_6H_4-C——O——C-C_6H_4 \\ C_6H_4-C{=}N \quad N{=}C-C_6H_4 \end{array}$ (?). Zur Konstitution vgl. GRAEBE, STELLER, *A*. **276**, 9[1]). — *B*. Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon-monoimid mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *B*. **12**, 1643). — Bräunliche Tafeln (aus Benzol). F: 247° (Z.). Kaum löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer löslich in heißem Benzol (Z.).

Phenanthrenchinon-diimid (?) $C_{14}H_{10}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{:}NH \\ C_6H_4\cdot C{:}NH \end{array}$ (?). *B*. Aus Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 100°, neben anderen Produkten (v. SOMMARUGA, *M*. **1**, 154). — Rötliche Flocken, 2 Mol. Alkohol enthaltend. Schmilzt oberhalb 285°. — Liefert mit HCl ein in roten Nadeln krystallisierendes Salz.

Phenanthrenchinon-bis-[guanylimid] $C_{16}H_{14}N_6 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot C{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH_2 \end{array}$. *B*. Bei kurzem Kochen der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon mit der wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Guanidincarbonat (WENSE, *B*. **19**, 762). — Krystalle. — Reagiert alkalisch; zieht CO_2 an. Wird bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Phenanthrenchinon zersetzt. — $C_{16}H_{14}N_6 + 2HCl$ (bei 115°). Lange Nadeln.

Phenanthrenchinon-monoxim $C_{14}H_9O_2N = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{:}N\cdot OH \\ C_6H_4\cdot CO \end{array}$. *B*. Bei 1-stdg. Kochen von Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B*. **16**, 2178; vgl. AUWERS, V. MEYER, *B*. **22**, 1989), oder besser in einem Gemisch von 15 Tln. Alkohol und 2,5 Tln. Chloroform (PSCHORR, *B*. **35**, 2734). Aus Phenanthrenchinon-dimethylacetaloxim durch Verseifung mit Mineralsäuren oder durch längeres Stehen in wäßr.-alkal. Lösung (MEISENHEIMER, *A*. **355**, 310). Beim Kochen von 9-Nitro-phenanthren mit konz. methylalkoholischem Kali (MEIS.). — Krystallisiert aus Alkohol meist in grünlichgelben Nadeln, aus Benzol in orangefarbenen Blättern; beide Formen schmelzen bei 158° (MEIS.). Leicht löslich in heißem Alkohol (G.). Löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (G.). Löst sich in kochender Natronlauge mit grüner Farbe (G.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AU., *Ph. Ch.* **12**, 701. — Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° zum Amid der Fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300) umgelagert (WEGERHOFF, *B*. **21**, 2357; *A*. **252**, 26). Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 9-Oxy-10-amino-phenanthren (PSCH.; J. SCHMIDT, D. R. P. 141422; *C*. **1903** I, 1197). Dieselbe Verbindung entsteht beim Einleiten von H_2S in eine alkoh. Suspension von Phenanthrenchinon-monoxim (SCH., *B*. **35**, 3130; D. R. P. 141422; *C*. **1903** I, 1197). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° Phenanthrofurazan $C_{14}H_8ON_2$ (Syst. No. 4497) (G.). Beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff auf ca. 140° wird das Monoxim in Hydroxylamin und Phenanthrenchinon gespalten; bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid tritt aber Umlagerung in Diphensäureimid $\begin{array}{l} C_6H_4\cdot CO \\ C_6H_4\cdot CO \end{array}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3225) ein; daneben bildet sich dessen Acetylverbindung (WEG., *B*. **21**, 2356; *A*. **252**, 16, 25). Bei der Einw. von Acetylchlorid bei 150° findet gleichfalls Bildung von Diphensäureimid und gleichzeitig Acetylierung des Monoxims statt, während Essigsäureanhydrid nur acetylierend wirkt (WEG., *A*. **252**, 34, 35). Durch Behandlung von Phenanthrenchinon-monoxim mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung entsteht 4.5-Diphenylen-oxazol $\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot N \\ C_6H_4\cdot C\cdot O \end{array}\!\!>\!CH$ (Syst. No. 4201) (PSCH., BRÜGGEMANN, *B*. **35**, 2744). Phenanthrenchinon-monoxim reagiert in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid unter Bildung von Diphensäuremononitril (WERNER, PIGUET, *B*. **37**, 4311).

Phenanthrenchinon-dimethylacetal-oxim $C_{16}H_{15}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{:}N\cdot OH \\ C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3)_2 \end{array}$. *B*. Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 9-Nitro-phenanthren mit konz. methylalkoholischem Kali (MEISENHEIMER, *A*. **355**, 309). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol); Blättchen (aus Benzol). Schmilzt nach Erweichen bei 166—167° unter Zersetzung zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Gasolin. — Wird in alkoh. Lösung durch Spuren von HCl zu Phenanthrenchinon-monoxim verseift. Die schwach gelbliche

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beweisen SCHÖNBERG, ROSENTHAL (*B*. **54**, 1789) für diese Verbindung die Konstitutionsformel

$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C{<}\overset{O}{—}{>}C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot C{:}N\cdot N{:}C\cdot C_6H_4 \end{array}$.

Lösung in Alkali färbt sich bei langem Stehen dunkler und scheidet bei genügender Konzentration die Alkalisalze des Phenanthrenchinon-monoxims aus.

Phenanthrenchinon-dioxim $C_{14}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot OH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C:N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit einer alkoh. Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 1991). — *Darst.* Bei 5-stdg. Kochen von 20 g Phenanthrenchinon mit 22,5 g reinem salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von 24 g Bariumcarbonat in Alkohol (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 2455). — Gelbe mikroskopische Prismen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei mäßig raschem Erhitzen unter Bräunung gegen 202° (A., V. M.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, mäßig in CS_2; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (A., V. M.). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure 9.10-Diamino-phenanthren (PSCHORR, *B.* **35**, 2738). Liefert mit absol. Alkohol bei 150° Phenanthrofurazan $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C:N \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 4497) (A., V. M.). — $NaC_{14}H_9O_2N_2$. Grünlichgelbes Pulver. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser dissoziiert (J. SCH., S.). — Dinatriumsalz. Gelb. Wird von Wasser dissoziiert; geht beim Erwärmen mit Alkohol in das Mononatriumsalz über (J. SCH., S.).

Monomethyläther $C_{15}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot O\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C:N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon-dioxim und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 2458). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223°.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot O\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C:N\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon-dioxim und Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **40**, 2457). — Farblose, viereckige, schiefwinklige Platten (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch HCl in verd. alkoh. Lösung verseift. Gibt mit NaOH das Phenanthrofurazan.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_4-C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man übergießt 3 g Phenanthrenchinon-dioxim mit 30 g eines Gemisches aus 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Essigsäureanhydrid und sättigt dann unter Kühlen mit HCl; man filtriert nach 2 Tagen die ausgeschiedenen Krystalle ab (AUWERS, V. MEYER, *B.* **22**, 1993). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 184°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

[9-Oxy-10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-phosphinsäure $C_{14}H_{11}O_5P = \begin{matrix} C_6H_4\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot PO(OH)_2 \end{matrix}$. *B.* Man kocht Phenanthrenchinon mit überschüssigem PCl_3 einige Stunden am Kühler, fällt dann die Lösung durch Wasser und krystallisiert das Produkt aus salzsäurehaltigem Wasser um (FOSSEK, *M.* **7**, 36). — F: 125—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig; hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen als amorphe Haut. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure in rötlichen Flocken gefällt. Die Lösung in Kalilauge ist grün. — Wird von $KMnO_4$ in Phenanthrenchinon und Phosphorsäure übergeführt. — $CaC_{14}H_9O_5P$. Tiefgrüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Substitutionsprodukte des Phenanthrenchinons.

2-Chlor-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Cl = O:C_{14}H_7Cl:O$. *B.* Aus 2.9.10-Trichlorphenanthren in Eisessig durch CrO_3 in Wasser (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **39**, 3893). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 235—237°. Ziemlich schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und $K_2Cr_2O_7$ 4-Chlor-diphensäure. Die grünbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun; gießt man diese in Wasser, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die durch NaOH blutrot gefärbt wird.

Monoxim $C_{14}H_8O_2NCl = O:C_{14}H_7Cl:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Chlor-phenanthrenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **39**, 3894). — Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

2-Brom-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br = O:C_{14}H_7Br:O$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon mit 1 Mol.-Gew. Brom und Wasser im geschlossenen Rohr im

Wasserbade (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3558; vgl. HAYDUCK, *A.* **167**, 185). — Gelbrote Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). F: 233—234°; ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (J. SCH., J.). — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und $K_2Cr_2O_7$ zur 4-Brom-diphensäure oxydiert (J. SCH., J.). Gibt mit Brom und Wasser bei 150—160° 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon (J. SCH., J.). Mit rauchender Schwefelsäure von 4% Anhydridgehalt bei 100° entsteht eine Monosulfonsäure, mit einer Säure von 35% Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur eine Disulfonsäure (J. SCH., J.). Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf 80—90° 2-Brom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) neben wenig 2-Brom-fluorenon (S. 468), das beim Kochen ausschließlich entsteht (J. SCH., BAUER, *B.* **38**, 3750). Gibt mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 2-Brom-phenanthrenchinon-monoimid, in der Hitze Dibromphenanthrazin $\begin{array}{c} C_6H_3Br\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_3Br \\ C_6H_4—C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_4 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} C_6H_3Br\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4—C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_3Br \end{array}$ (Syst. No. 3499) (J. SCH., J.). Geht mit freiem Phenylhydrazin in das unbeständige 2-Brom-9.10-dioxy-phenanthren über, während mit salzsaurem Phenylhydrazin 2-Brom-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon entsteht (J. SCH., J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (J. SCH., J.).

Monoimid $C_{14}H_8ONBr = O:C_{14}H_7Br:NH$. *B.* Aus 2-Brom-phenanthrenchinon und kalt gesättigtem alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3561). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 169° (Gasentwicklung). Die kalte alkoh. Lösung ist gelb und wird beim Kochen grün.

Monoxim $C_{14}H_8O_2NBr = O:C_{14}H_7Br:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Brom-phenanthrenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3560). — Orangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

3-Brom-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br = O:C_{14}H_7Br:O$. *B.* Aus 3.9- oder 3.10-Dibrom-phenanthren (F: 146°) in siedendem Eisessig durch eine wäßr. Lösung von CrO_3 (J. SCHMIDT, LADNER, *B.* **37**, 3571). Durch Oxydation von 6-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Chromsäure und Eisessig (PSCHORR, SCHÜTZ, *B.* **39**, 3118). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 268° (J. SCHM., L.), 267—268° (P., SCHÜ.). Schwer löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform; löslich in konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe (J. SCHM., L.). — Beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entsteht 5-Brom-diphensäure (J. SCHM., L.).

Monoxim $C_{14}H_8O_2NBr = O:C_{14}H_7Br:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCH., L., *B.* **37**, 3572). — Hellgelbe Nadeln. F: 198°.

4-Brom-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_2Br = O:C_{14}H_7Br:O$. Zur Konstitution vgl. J. SCHMIDT, *B.* **37**, 3554. — *B.* Aus 4.9- oder 4.10-Dibrom-phenanthren (F: 112—113°) durch Oxydation mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig (WERNER, NEY, *A.* **322**, 170). — Undeutliche Krystallaggregate (aus Eisessig), von etwas dunklerer Farbe als Phenanthrenchinon. F: 126°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen, schwer in Äther (W., N.).

2.7-Dibrom-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_2Br_2 = O:C_{14}H_6Br_2:O$. *B.* Aus 2.7-Dibromphenanthren in Eisessig durch CrO_3 in Wasser (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4562). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit 4 At.-Gew. Brom (J. SCHM., JUNGHANS, *B.* **37**, 3567) oder von 2-Bromphenanthrenchinon mit 2 At.-Gew. Brom (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3560) und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160°. Aus diazotiertem 2.7-Diamino-phenanthrenchinon und einer konz. salzsauren Lösung von CuBr (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3568). — Rotgelbe, metallglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 323°; sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3568). — Wird durch $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure in der Wärme zu 4.4′-Dibrom-diphensäure oxydiert (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3569). Beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade entsteht 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9), mit siedender wäßr. Kalilauge erhält man 2.7-Dibrom-fluorenon (J. SCHM., BAUER, *B.* **38**, 3753). Mit alkoh. Ammoniak entsteht in der Kälte 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-monoimid, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140—150° Tetrabromphenanthrazin $C_{28}H_{12}N_2Br_4$ (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3570). — Kalte konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig-brauner Farbe (J. SCHM., JU., *B.* **37**, 3568).

Monoimid $C_{14}H_7ONBr_2 = O:C_{14}H_6Br_2:NH$. *B.* Aus 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon und kaltem alkoh. Ammoniak (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3570). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). Erweicht bei 225°, schmilzt bei 231—232° unter Zersetzung. Die tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun.

Monoxim $C_{14}H_7O_2NBr_2 = O:C_{14}H_6Br_2:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3570). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230° (Zers.).

Dioxim $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon in siedendem absol. Alkohol durch eine wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Bariumcarbonat (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4563). — Hell- bis ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 290° (Zers.). Meist schwer löslich. — Gibt in Benzol mit Natronlauge und Benzoylchlorid das Dibrom-phenanthrofurazan $C_{14}H_6ON_2Br_2$ (Syst. No. 4497).

Diacetat des Dioxims $C_{18}H_{12}O_4N_2Br_2 = C_{14}H_6Br_2(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Suspension von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-dioxim in Acetanhydrid (J. SCHMIDT, MEZGER, *B.* **40**, 4564). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 250° (Zers.). — Wird beim Kochen mit Alkohol in 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-dioxim und Essigsäure gespalten.

2-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$. *B.* Man kocht 10 g Phenanthrenchinon 20 Minuten mit 300 ccm Salpetersäure (D: 1,4), gießt in Wasser und krystallisiert den abgesaugten und mit Alkohol ausgekochten Niederschlag aus Eisessig um (WERNER, *A.* **321**, 336; *B.* **37**, 3086). Man kocht 30 g Phenanthrenchinon 2 Minuten mit 200 ccm Salpetersäure (D: 1,45), gießt in Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag $^1/_2$ Stde. mit 1 Liter Eisessig. Ungelöst bleiben viel 2-Nitro- und wenig 2.7-Dinitrophenanthrenchinon. Aus der Lösung krystallisiert 2-Nitro-phenanthrenchinon aus, 4-Nitrophenanthrenchinon bleibt gelöst (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3731; vgl. ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **9**, 1404). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 257° (AN., SCHU.; W.), 257—258° (J. SCHM., AU.). Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol (AN., SCHU.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Nitro-diphensäure (STRASBURGER, *B.* **16**, 2347). Läßt sich elektrochemisch zu 2-Amino-phenanthrenchinon reduzieren (MÖLLER, *El. Ch. Z.* **10**, 223; *C.* **1904** I, 461). Mit Zinn und Salzsäure entsteht erst 2-Amino-phenanthrenchinon (AN., P. MEYER, *B.* **18**, 1943; W., *A.* **321**, 338), dann 9.10-Dioxy-2-amino-phenanthren (AN., P. M.). 2-Nitro-phenanthrenchinon wird durch Phenylhydrazin zu 2-Nitro-9.10-dioxyphenanthren reduziert (J. SCHM., AU.). Gibt mit 10%iger Kalilauge bei 65° 2-Nitro-9-oxyfluoren-carbonsäure-(9) (J. SCHM., BAUER, *B.* **38**, 3740).

Monoxim $C_{14}H_8O_4N_2 = O:C_{14}H_7(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3732). — Gelbgrüne Nadeln. F: 213° (Zers.). — Reagiert in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid unter Bildung von 4-Nitro-diphensäure-mononitril (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4312).

3-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Salpetersäure auf 9-Brom-phenanthren in Eisessig (WERNER, *A.* **321**, 337; **322**, 136; J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3121), neben 10-Brom-9-nitro-phenanthren (W., *A.* **321**, 337; J. SCH., K.; J. SCHM., LADNER, *B.* **37**, 3573). Durch Oxydation von 3-Nitrophenanthren mit Chromsäure in Eisessig (J. SCHM., K.). Beim Kochen von 10-Chlor-9-oxyphenanthren mit Salpetersäure (D: 1,3—1,35) (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] **28**, 172; J. SCHM., LUMPP, *B.* **41**, 4225; vgl. J. SCHM., K.). Man kocht das salzsaure 9.10-Diamino-phenanthren mit Essigsäureanhydrid und Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Kupferpulver und gibt zur siedenden Lösung des Acetats Salpetersäure (D: 1,35), in der etwas Kupfer gelöst ist (J. SCHM., SÖLL, *B.* **41**, 3683). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig oder Salpetersäure der D: 1,43). F: 275° (W., *A.* **321**, 337; *B.* **37**, 3084), 279—280° (Zers.) (J. SCHM., K.; J. SCHM., SÖ.), 281—282° (LA.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (J. SCHM., K.). Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure oder in warmer konz. Salpetersäure ist rot (J. SCHM., K.). 3-Nitro-phenanthrenchinon färbt sich beim Erwärmen mit Kalilauge (1:1) dunkelgrün und geht auf Zusatz von Wasser mit gelbgrüner Farbe in Lösung (J. SCHM., K.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 5-Nitro-diphensäure oxydiert (J. SCHM., AUSTIN, *B.* **36**, 3734). Gibt mit 10%iger Kalilauge bei 40° 3-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) und 3-Nitro-fluorenon (SCHM., SÖ.). Liefert mit PCl_5 in Benzol 10.10-Dichlor-3-nitro- und 10.10-Dichlor-6-nitro-9-oxo-phenanthren-dihydrid-(9.10) (SCHM., SÖ.).

Monoimid $C_{14}H_8O_3N_2 = O:C_{14}H_7(NO_2):NH$. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon und wäßr. oder alkoh. Ammoniak (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3685). — Grüne Krystallschuppen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 203°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Chloroform, Äther, Alkohol. Die konz. Lösungen erscheinen in auffallendem Licht grün, in durchscheinendem Licht rot. — Gibt in Benzol mit HCl ein rotes Hydrochlorid. Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Alkohol. Liefert beim Kochen mit Eisessig oder mit Eisessig + Acetanhydrid 3-Nitro-phenanthrenchinon zurück.

Monoxim $C_{14}H_8O_4N_2 = O:C_{14}H_7(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen einer Suspension von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-phenanthrenchinon in 50 Tln. Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3120). — Ockergelbe Nadeln (aus Benzol). F: 240°. Schwer löslich, außer in heißem Benzol. $FeCl_3$ färbt die kalte alkoh. Lösung blutrot.

Dioxim $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_{14}H_7(:N \cdot OH)_2$. *B.* Man kocht 1 g 3-Nitro-phenanthrenchinon mit 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin und 50 ccm Alkohol in Gegenwart von 2 g $BaCO_3$ 45 Stdn. lang (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3687). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und CS_2. — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 3.9.10-Triamino-phenanthren reduziert. Gibt in Benzol mit NaOH und Benzoylchlorid das entsprechende Nitro-phenanthrofurazan

$$\begin{array}{l} O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C:N \\ \quad\; C_6H_3 \cdot C:N \end{array} \!\!>\! O.$$

Dimethyläther des Dioxims $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_{14}H_7(:N \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxim in Benzol durch Dimethylsulfat und Natronlauge (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3689). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Diacetat des Dioxims $C_{18}H_{13}O_6N_3 = O_2N \cdot C_{14}H_7(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Suspension von 3-Nitro-phenanthrenchinon-dioxim in Acetanhydrid und Eisessig (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3688). — Blaßgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 3-Nitro-phenanthrenchinon und Nitro-phenanthrofurazan über.

Monosemicarbazon $C_{15}H_{10}O_4N_4 = O:C_{14}H_7(NO_2):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon in Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3686). — Rot. F: 254° (Zers.). Sehr wenig löslich.

4-Nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$. *B.* Bei 2 Minuten langem Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (D: 1,45), neben 2-Nitro- und 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (vgl. 2-Nitro-phenanthrenchinon, S. **806**) (J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3731). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°; sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff; löslich in verd. Alkalien (J. SCH., KÄMPF, *B.* **36**, 3734). — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu 6-Nitro-diphensäure oxydiert (J. SCH., K.). Phenylhydrazin oder Schwefelwasserstoff reduzieren zu 4-Nitro-9.10-dioxy-phenanthren (J. SCH., K.). Mit rauchender Salpetersäure entsteht 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon (J. SCH., K.). 4-Nitro-phenanthrenchinon liefert mit 10%iger Kalilauge bei 65° 4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (J. SCH., BAUER, *B.* **38**, 3741). Mit salzsaurem o-Phenylendiamin entsteht das entsprechende Nitro-phenanthrophenazin (J. SCH., K.). — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelrot, mit Wasser hellbraun, mit Alkali stahlblau (J. SCH., K.).

Monoxim $C_{14}H_8O_4N_2 = O:C_{14}H_7(NO_2):N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3736). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung tief braunrot.

Bei 215—220° schmelzendes x-Nitro-phenanthrenchinon[1]) $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$. *B.* Durch Oxydation des Nitrophenanthrens vom Schmelzpunkt 73—75° (Bd. V, S. 673) mit CrO_3 und Essigsäure (G. A. SCHMIDT, *B.* **12**, 1156). — Orangegelbe Blättchen. F: 215—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Eisessig.

Bei 260—266° schmelzendes x-Nitro-phenanthrenchinon[1]) $C_{14}H_7O_4N = O:C_{14}H_7(NO_2):O$. *B.* Durch Oxydation des Nitrophenanthrens vom Schmelzpunkt 126—127° (Bd. V, S. 673) mit CrO_3 und Essigsäure (G. A. SCHMIDT, *B.* **12**, 1157). — Orangegelbe flache Nadeln (aus Eisessig). F: 260—266°.

7-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_4NBr = O:C_{14}H_6Br(NO_2):O$. Gibt mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade 7-Brom-2-nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9), beim Kochen 7-Brom-2-nitro-fluorenon (J. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3755).

2.7-Dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:O$. *B.* Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* **167**, 144). Aus 2-Nitro-phenanthrenchinon durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure (STRASBURGER, *B.* **16**, 2346). — *Darst.* Man kocht 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen rauchender und konz. Salpetersäure (D: 1,4) 20 Minuten, gießt in Wasser und krystallisiert den mit Alkohol extrahierten Niederschlag aus Eisessig um (WERNER, *A.* **321**, 336; vgl. KIKINA, Ж. **32**, 175; *C.* **1900** II, 117). Man kocht 30 g Phenanthrenchinon mit einem Gemisch von 400 ccm roter rauchender Salpetersäure (D: 1,51) und 50 ccm konz. Schwefelsäure 30 Minuten lang am Rückflußkühler, gießt das erkaltete Reaktionsgemisch in die 8-fache

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von J. SCHMIDT, HEINLE (*B.* **44**, 1488).

Menge Wasser und krystallisiert aus 2500 ccm siedendem Eisessig um; 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon scheidet sich aus, während 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon durch Einengen der Eisessigmutterlauge auf ein Achtel ihres Volumens gewonnen wird (J. SCHM., KÄMPF, *B.* **35**, 3122; **36**, 3739). — Goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 301—303° (W.; J. SCHM., *B.* **36**, 3727). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol (GR.). — Wird durch stark oxydierende Substanzen in 4.4'-Dinitro-diphensäure umgewandelt (STRUVE, *B.* **10**, 75), so z. B. durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (J. SCHM., KÄ., *B.* **36**, 3740). Wird in alkoh. Suspension durch Schwefelwasserstoff oder essigsaures Phenylhydrazin zu 2.7-Dinitro-9.10-dioxy-phenanthren reduziert (J. SCHM., KÄ., *B.* **35**, 3126). Läßt sich elektrochemisch zu 2.7-Diamino-phenanthrenchinon reduzieren (MÖLLER, *El. Ch. Z.* **10**, 225; *C.* **1904 I**, 461). Liefert mit Zinn und Salzsäure erst 2.7-Diamino-phenanthrenchinon, dann 9.10-Dioxy-2.7-diamino-phenanthren (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* **18**, 1944; KLEEMANN, WENSE, *B.* **18**, 2168). Liefert bei der Behandlung mit Schwefelammonium ein Reduktionsprodukt, aus dem beim Glühen mit Natronkalk 2.7-Diamino-fluoren entsteht (G. SCHULTZ, *B.* **9**, 548; **10**, 324; vgl. *A.* **203**, 99). Gibt mit 10%iger wäßr. Kalilauge 2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) neben einem grüngelben Produkt [Dinitrophenanthrenchinhydron (?)], das an der Luft sehr leicht wieder in 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon übergeht (J. SCHM., BAU.). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine alkoh. Suspension von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon entsteht ein Monoimid (J. SCHM., KÄ., *B.* **36**, 3741). Gibt mit Steinkohlenteerkohlenwasserstoffen Verbindungen, welche zum mikrochemischen Nachweis der Kohlenwasserstoffe geeignet sind (BEHRENS, *R.* **19**, 387). Reagiert mit salzsaurem o-Phenylendiamin unter Bildung des entsprechenden Dinitro-phenanthrophenazins (J. SCHM., KÄ., *B.* **36**, 3740).

Monoimid $C_{14}H_7O_5N_3 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:NH$. *B.* Durch Einw. von trocknem Ammoniak auf 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon, welches in siedendem Alkohol suspendiert ist (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3741). — Braungelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 358—360° (Zers.).

Monoxim $C_{14}H_7O_6N_3 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3740). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 246—248° unter Grünfärbung und Gasentwicklung; sehr wenig löslich (J. SCHM., KÄ.). — Gibt in Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid 4.4'-Dinitro-diphensäure-mononitril (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4313).

4.5-Dinitro-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:O$. *B.* Beim Nitrieren von Phenanthrenchinon mit Salpeterschwefelsäure, neben 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (s. Darst. des letzteren) (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3122; **36**, 3739; vgl. SCHULTZ, *A.* **203**, 107). Durch Kochen von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,51) (J. SCH., K., *B.* **36**, 3735). — Rötlichgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 228° (J. SCH., K., *B.* **36**, 3745). — Geht bei der Oxydation in 6.6'-Dinitro-diphensäure über (J. SCH., K., *B.* **36**, 3736, 3746). Gibt mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade 6.6'-Dinitro-diphensäure (J. SCH., K., *B.* **36**, 3748). Erwärmt man 20 g 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon mit 40 g Zinn und 300 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, so wird es zu 9.10-Dioxy-4.5-diamino-phenanthren reduziert (J. SCH., K., *B.* **36**, 3749). Versetzt man eine 30° warme Lösung von 10 g 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon in 500 ccm Eisessig mit einer gleichwarmen Lösung von 42 g 68%igem Zinnchlorür in 200 ccm rauchender Salzsäure, so scheidet sich 5-Nitro-9.10-dioxy-4-amino-phenanthren (Syst. No. 1869) ab (J. SCH., LEIPPRAND, *B.* **38**, 3734). 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon gibt mit 10%-iger Kalilauge 4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (J. SCH., BAUER, *B.* **38**, 3747).

Monoxim $C_{14}H_7O_6N_3 = O:C_{14}H_6(NO_2)_2:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3748). — Gelbe Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 190—191° (Zers.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***a.γ-Dioxo-β.γ-diphenyl-a-propylen, Phenyl-benzoyl-keten*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CO)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Ein Dimeres des Phenyl-benzoyl-thioketens $C_{15}H_{10}OS = C_6H_5\cdot C(:CS)\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist das Desaurin $\frac{C_6H_5\cdot CO}{C_6H_5}>C:C<\frac{S}{S}>C:C<\frac{CO\cdot C_6H_5}{C_6H_5}$, Syst. No. 2777.

2. ***1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrinden, 2-Phenyl-indandion-(1.3), a.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer warmen Lösung von 22 g Benzalphthalid (Syst. No. 2468) in 200 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 3 g Natrium in Methylalkohol;

man zersetzt es mit einer Säure (NATHANSON, *B.* **26**, 2576; EIBNER, *B.* **39**, 2203). In geringer Menge beim Kochen von Benzalphthalid mit alkoh. Kali (N.). In geringer Menge beim Kochen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-methylester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ mit alkoh. Kali (N.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Solvenzien; löslich in Soda und NH_3. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert mit „gasförmiger salpetriger Säure" oder mit Isoamylnitrit in alkoh. Lösung Diphenyl-bisdiketohydrinden $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ (S. 904) (N.). Gibt mit Brom in Chloroform β-Brom-α.γ-diketo-β-phenyl-hydrinden N.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda ein Dioxim (N.). Die Natriumverbindung setzt sich mit Methyljodid zu α.γ-Diketo-β-methyl-β-phenyl-hydrinden um (N.). Beim Kochen von α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden mit Benzoylchlorid bildet sich α.γ-Diketo-β-phenyl-β-benzoyl-hydrinden (BRAUN, *B.* **28**, 1390). Färbt in heißer wäßr. Lösung Wolle orange (LIEBERMANN, *B.* **30**, 1739 Anm.). — $NaC_{15}H_9O_2$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (N.).

Dioxim $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_{15}H_{10}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen von α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,5 g Soda (NATHANSON, *B.* **26**, 2579). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 193—196°.

2-Chlor-2-phenyl-indandion-(1.3), β-Chlor-α.γ-diketo-β-phenyl-hydrinden $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden mit PCl_5 auf dem Wasserbade (NATHANSON, *B.* **26**, 2580). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—116°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien außer Wasser. — Wird durch alkoh. Ammoniak bei 200—220° kaum angegriffen. Anilin liefert beim Erwärmen α.γ-Diketo-β-anilino-β-phenyl-hydrinden (Syst. No. 1874).

2-Brom-2-phenyl-indandion-(1.3), β-Brom-α.γ-diketo-β-phenyl-hydrinden $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden und der äquimolekularen Menge Brom in Chloroform (N., *B.* **26**, 2579). — Nadeln (aus Benzol). F: 105°.

x.x-Dinitro-2-phenyl-indandion-(1.3), x.x-Dinitro-α.γ-diketo-β-phenyl-hydrinden $C_{15}H_8O_6N_2 = C_{15}H_8O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 g α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrinden in 5 ccm gekühlte rauchende Salpetersäure (NATHANSON, *B.* **26**, 2581). — Krystalle (aus Eisessig). F: 128—131°.

3. ***9.10-Dioxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1-Methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-anthracen mit CrO_3 in Eisessig (BIRUKOW, *B.* **20**, 2070 [1]). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 166—167°. Äußerst löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwer in Eisessig.

4-Chlor-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt die aus p-Chlor-toluol, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ erhältliche Chlormethyl-benzophenoncarbonsäure (Syst. No. 1299) mit der 8-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3635). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, Alkohol, sehr wenig in Äther, Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. — Gibt mit verd. Salpetersäure im Druckrohr bei 195° 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1).

4. ***9.10-Dioxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-anthracen durch Oxydation mit Salpetersäure in alkoh. Lösung (O. FISCHER, *B.* **8**, 675). Aus 2-Methyl-anthracen durch Oxydation mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig (O. F., *J. pr.* [2] **79**, 560). Wird bei der Fabrikation von Anthrachinon aus Rohanthracen als Nebenprodukt gewonnen (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* **10**, 1485; BÖRNSTEIN, *B.* **15**, 1821; RÖMER, LINK, *B.* **16**, 695). Durch Erhitzen der 6 oder 7-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) (Methylanthrachinoncarbonsäure „A" von LAVAUX) oder von 6-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Natronkalk auf ca. 400° (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 134; vgl. SEER, *M.* **32**, 153). Aus 2-p-Toluyl-benzoesäure durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (GRESLY, *A.* **234**, 239; ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 4;

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen O. FISCHER und SAPPER (*J. pr.* [2] **83**, 202) nach, daß das Methylanthracen von BIRUKOW viel Anthracen enthielt und bei der Oxydation nur Anthrachinon gibt. Das reine 1-Methyl-anthrachinon bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 170—171°.

LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **311**, 180) oder 9 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3632; vgl. O. F., *J. pr.* [2] **79**, 556 Anm. 3). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 177—179° (WA., Z.), 177° (R., LINK; PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 843), 175—176° (Bö.), 175° (G.; O. F., *J. pr.* [2] **79**, 560), 182—183° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Sublimiert in Nadeln (WA., Z.). Sublimationsgeschwindigkeit: K. Äußerst leicht löslich in Eisessig und Benzol (R., *B.* **16**, 1632), etwas weniger leicht in Äther, leicht in Alkohol (R., LINK). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (O. F., *J. pr.* [2] **79**, 560). — 2-Methyl-anthrachinon gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und mäßig verd. Schwefelsäure Anthrachinon-carbonsäure-(2) (LIM., WIE.). Gibt beim Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 150—170° Anthraflavon (S. 905) (vgl. G. SCHULTZ, Farbstoff-Tabellen, 6. Aufl., No. 759) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 179893, 199756; *C.* **1907** I, 914; **1908** II, 460). Beim Einleiten von HI in die benzolische Lösung von 2-Methyl-anthrachinon entsteht die Verbindung des 3-Methyl-anthrons-(9) mit Jod + Jodwasserstoff $C_{15}H_{12}O + HI + I_2$ (S. 484) (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1792). 2-Methyl-anthrachinon gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-anthracen (G.; LIM., WIE.). Erwärmt man 2-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbade, läßt erkalten, zieht den Rückstand erschöpfend mit Xylol aus, filtriert und destilliert das Xylol ab, so erhält man 2-Methyl-anthracen, daneben das bei 217—218° schmelzende Bis-[3-methyl-anthron-(9)-yl-(10)] $CH_3\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH}>C_6H_4\ \ C_6H_4<^{CO}_{CH}>C_6H_3\cdot CH_3$ (S. 847) (Bö.). Kocht man 2-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entsteht 2-Methyl-anthrahydrochinon-diacetat (Bd. VI, S. 1037) (LIE., *B.* **21**, 1172). Behandelt man 2-Methyl-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Metallen (Al, Cu) bei 20—40°, so erhält man 3-Methyl-anthron-(9) (S. 484) (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Erhitzt man aber diese Mischung nach einigen Stunden langsam auf 100—120°, so erhält man einen braunen Küpenfarbstoff (BAY. & Co., D. R. P. 203436; *C.* **1908** II, 1756). 2-Methyl-anthrachinon wird durch Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung zu 3-Methyl-anthron-(9) reduziert (LIE., MAMLOCK, *B.* **38**, 1792; PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 395). Liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom im Druckrohr auf 130—140° ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon (O. F., *J. pr.* [2] **79**, 561; vgl. ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288). Wird beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) nicht verändert; gibt aber beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Gegenwart von $Hg(NO_3)_2$ neben anderen Produkten in geringer Menge 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1257). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—300° entsteht ein gelber, schwefelhaltiger Küpenfarbstoff (BAY. & Co., D. R. P. 175629; *C.* **1906** II, 1797). Erhitzt man 2-Methyl-anthrachinon mit Schwefel bis auf 320—330° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumhypochloritlösung, so erhält man einen orangefarbenen Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 209232; *C.* **1909** I, 1627; vgl. *Schultz, Tab.* No. 792). Auch der bei niedrigerer Temperatur erhaltene Schwefelfarbstoff (s. o.) kann durch Behandlung mit Natriumhypochloritlösung in einen neuen rötlichgelben Küpenfarbstoff von klarerer Nuance übergeführt werden (G. f. ch. I., D. R. P. 209233; *C.* **1909** I, 1627). Verwendung von verschiedenen Substitutionsprodukten und Aminoderivaten des 2-Methyl-anthrachinons zur Darst. von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: Ges. f. ch. I., D. R. P. 204958, 205217, 209232, 209233, 211967; *C.* **1909** I, 602, 1627; II, 397.

1-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2-[3-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit konz. Schwefelsäure auf 110—135°, neben 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 165° (G. f. ch. I., D. R. P. 205218). Leicht löslich in Eisessig (G. f. ch. I., D. R. P. 205218). — Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (S. 904) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175067; *C.* **1906** II, 1537; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 180157; *C.* **1907** I, 680).

3-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 2-[3-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit konz. Schwefelsäure auf 110—135°, neben 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603), oder beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3637). — Schwachgelbe Nadeln (aus Eisessig oder 500 Tln. Alkohol). F: 215° (G. f. ch. I., D. R. P. 205218), 213° (H., SCH.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, sehr wenig in Aceton (H., SCH.), schwer in Eisessig (G. f. ch. I., D. R. P. 205218). — Gibt mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 210° 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) (H., SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel ein Produkt, das bei Behandlung mit Hypochloriten einen orangegelben Küpenfarbstoff gibt (G. f. ch. I., D. R. P. 213506; *C.* **1909** II, 1027).

6-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Neben 7-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von 4-Chlor-phthalsäure-anhydrid auf Toluol

in Gegenwart von $AlCl_3$ und Behandlung des isolierten Reaktionsproduktes mit H_2SO_4 (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II, 396). — Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht vorwiegend 6-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon.

7-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von 4-Chlor-phthalsäure-anhydrid auf Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ und Behandlung des isolierten Reaktionsproduktes mit H_2SO_4 (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II, 396). — Beim Nitrieren entsteht vorwiegend 7-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon.

2[1]-Chlor-2-methyl-anthrachinon, ω-Chlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf erhitztes 2-Methyl-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199756; *Frdl.* **9**, 793; *C.* **1908** II, 460; vgl. ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288). — Liefert beim Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 160—170° Anthraflavon (S. 905) (B. A. S. F., D. R. P. 199756; *C.* **1908** II, 460). Überführung in einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 209231; *C.* **1909** I, 1626.

3.2[1]-Dichlor-2-methyl-anthrachinon, 3.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon und Chlor in der Wärme (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 211967; *C.* **1909** II, 397). — Krystalle (aus Eisessig). F: 205°. — Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht ein Produkt, das mit Natriumhypochlorit einen orange färbenden Farbstoff liefert.

2[1].2[1]-Dichlor-2-methyl-anthrachinon, ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon durch Einw. von Chlor in der Wärme (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984, 199756; *C.* **1906** II, 1371; **1908** II, 460; vgl. ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288). — F: 200° (B. A. S. F., D. R. P. 174984). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) auf 130° entsteht Anthrachinon-aldehyd-(2) (B. A. S. F., D. R. P. 174984; vgl. Is.). Liefert beim Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 160—170° Anthraflavon (S. 905) (B. A. S. F., D. R. P. 199756). Überführung in einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 209231; *C.* **1909** I, 1626.

2[1]-Brom-2-methyl-anthrachinon, ω-Brom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf erhitztes 2-Methyl-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199756; *Frdl.* **9**, 793; *C.* **1908** II, 460; vgl. ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288). — F: 200—202° (B. A. S. F.).

2[1].2[1]-Dibrom-2-methyl-anthrachinon, ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CHBr_2$. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom ohne Lösungsmittel bei 130—140° unter Druck (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 560; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199756; *C.* **1908** II, 460; ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288). — Farblose Blättchen (aus Benzol oder Essigester). F: 219—220° (O. F.). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 Anthrachinon-carbonsäure-(2) (O. F.; Is.). Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Anthrachinon-aldehyd-(2) übergeführt (B. A. S. F., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371; vgl. Is.). Liefert beim Erhitzen mit KOH und Alkohol auf 160—170° Anthraflavon (S. 905) (B. A. S. F., D. R. P. 199756).

x.x-Dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Br_2$. *B.* Durch Kochen von 9.10.x.x-Tetrabrom-2-methyl-anthracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* **11**, 1606; L., *A.* **212**, 36). — Sehr schwer löslich (L., S.). Nicht ganz rein erhalten (L., S.).

x.x-Dibrom-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_2Br_2$. *B.* Aus x.x-Dibrom-2-p-toluyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—125° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603; *Frdl.* **9**, 809). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140°. — Überführung in einen schwefelhaltigen Küpenfarbstoff: G. f. ch. I.

1-Jod-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_2I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen der in konz. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ dargestellten Diazoniumlösung des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons in kaltes Wasser, Zusatz von KI und Erwärmen (SCHOLL, *B.* **40**, 1696). — Braune Blättchen (aus Eisessig). F: 169—169,5° (SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (S. 904) (SCH.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180157; *C.* **1907** I, 680).

1-Nitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 2-Methyl-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,4) in Gegenwart von $Hg(NO_3)_2$ in geringer Menge, neben anderen Produkten (HOLDERMANN, *B.* **39**, 1257). — *Darst.* Zu der Lösung von 2 Tln. 2-Methyl-anthrachinon in 12—14 Tln. konz. Schwefelsäure fügt man allmählich und unter Abkühlen 1 Tl. KNO_3; nach 24 Stdn. verdünnt man vorsichtig mit Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis dieser sich nur hellgelb färbt und krystallisiert das Ungelöste aus Eisessig um (RÖMER, LINK, *B.* **16**, 697).

— Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 269—270° (R., L.), 264° (H.). Sublimiert in fast weißen Nadeln (R., L.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, leicht in Nitrobenzol (R., L.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinnoxydulkalilösung (R., L.), sowie beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfidlösung (SCHOLL, *B.* **40**, 1696) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert (R., L.). Verwendung zu Darst. von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 204958; *C.* **1909** I, 602. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen erst rotbraun, dann braun; sie gibt dann mit Wasser einen purpurfarbenen Niederschlag, der sich in Alkali mit violettblauer Farbe löst (R., L.).

6-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Nitrierung mittels Salpeterschwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II, 396). — Bei der Reduktion mit verd. Schwefelnatriumlösung entsteht das entsprechende Amin, aus dem durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Kupferpulver Bis-[6-chlor-2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (S. 904) erhalten wird.

7-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_8O_4NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Chlor-2-methyl-anthrachinon durch Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II, 396). — Das durch Reduktion mit Schwefelnatriumlösung entstehende Amin läßt sich durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Kupferpulver in Bis-[7-chlor-2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (S. 904) überführen.

5. ***9.10-Dioxo-1-methyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), 1-Methyl-phenanthrenchinon*** $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-phenanthren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (PSCHORR, *B.* **39**, 3111). — Ziegelrote Blättchen (aus Aceton). F: 196° (korr.).

6. ***Methanthrenchinon*** $C_{15}H_{10}O_2$. *B.* Beim Behandeln von Methanthren (Bd. V, S. 675) mit CrO_3 und Essigsäure (OUDEMANS, *J. pr.* [2] **9**, 420). — Orangerotes Krystallpulver (aus 70%igem Alkohol). F: 187°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, viel leichter als Anthrachinon in Alkohol. — Wird von SO_2 in ein weißes Reduktionsprodukt verwandelt.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-β-butylen, α.β-Dibenzoyl-äthylen*** $C_{16}H_{12}O_2 =$ $\begin{matrix} H\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ H\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (cis-Form) und $\begin{matrix} H\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot H \end{matrix}$ (trans-Form).

a) Hochschmelzendes α.β-Dibenzoyl-äthylen $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3796; **35**, 168; SMEDLEY, *Soc.* **95**, 226. — *B.* Entsteht in geringer Menge neben der niedrig schmelzenden Form durch Erhitzen von Dibenzoyläpfelsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$ über den Schmelzpunkt (P., SCH., *B.* **33**, 3797, 3800), wobei wahrscheinlich primär nur die niedrigschmelzende Form entsteht, die sich erst beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Einw. des Lichtes, z. T. in die hochschmelzende umlagert (P., SCH., *B.* **35**, 175). Durch Einw. des Lichtes auf Lösungen der niedrigschmelzenden Form in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester, ferner Methylalkohol, Chloroform, Benzol (P., SCH., *B.* **35**, 174). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (P., SCH., *B.* **33**, 3800). In den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die niedrigschmelzende Form (P., SCH., *B.* **33**, 3800). Refraktion und Dispersion: SM. — Wird durch geringe Mengen Chlorwasserstoff in Eisessig leicht in die niedrigschmelzende Form umgelagert (P., SCH., *B.* **35**, 171). Vereinigt sich mit HCl und HBr in Eisessig zu α-Chlor- bezw. α-Brom-α.β-dibenzoyl-äthan (unter intermediärer Bildung des niedrigschmelzenden α.β-Dibenzoyl-äthylens) (P., SCH., *B.* **35**, 171, 172). Vereinigt sich mit Brom in Eisessig zu α.β-Dibrom-α.β-dibenzoyl-äthan (P., SCH., *B.* **35**, 175). Gibt mit Hydrazinhydrat in Eisessig 3.6-Diphenyl-pyridazin (P., SCH., *B.* **33**, 3800). Vereinigt sich mit Anilin beim Erwärmen zum α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthan (Syst. No. 1874) (P., SCH., *B.* **33**, 3799).

b) Niedrigschmelzendes α.β-Dibenzoyl-äthylen $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3796; **35**, 168; SMEDLEY, *Soc.* **95**, 227. — *B.* Neben geringen Mengen der hochschmelzenden Form durch Erhitzen von

Dibenzoyläpfelsäure über den Schmelzpunkt und Umkrystallisieren aus wenig Alkohol, wobei die hochschmelzende Form gelöst bleibt (P., SCH., *B.* **33**, 3797). Aus der hochschmelzenden Form durch geringe Mengen HCl in Eisessig (P., SCH., *B.* **35**, 173). Aus α-Chlor-α.β-dibenzoyl-äthan (S. 774) durch Kochen mit Eisessig und entwässertem Natriumacetat (P., SCH., *B.* **35**, 173) oder neben α-Jod-α.β-dibenzoyl-äthan (S. 774) in alkoh. Lösung durch Einw. von wäßr. Kaliumjodidlösung (P., SCH., *B.* **36**, 2407). Aus α-Brom-α.β-dibenzoyl-äthan (S. 774) durch spontane Zersetzung in Lösung oder durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Eisessig (P., SCH., *B.* **35**, 173). Aus dem α-Jod-α.β-dibenzoyl-äthan durch Einw. des Lichtes (P., SCH., *B.* **36**, 2407). Aus α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthan durch Kochen mit der 15—20-fachen Menge Eisessig (P., SCH., *B.* **33**, 3800). Aus je 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Benzoylformaldehyd und Acetophenon bei 1-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (SMEDLEY, *Soc.* **95**, 219). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (P., SCH., *B.* **33**, 3798). Fast unlöslich in Ligroin, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol, sehr leicht in Chloroform (P., SCH., *B.* **33**, 3798). Refraktion und Dispersion: SMEDLEY, *Soc.* **95**, 219. — Geht durch Belichten seiner Lösungen rasch in die hochschmelzende Form über (P., SCH., *B.* **35**, 174). Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (P., SCH., *B.* **33**, 3798), sowie durch Behandlung mit HI in Eisessig (P., SCH., *B.* **35**, 173) entsteht Diphenacyl (S. 773). Vereinigt sich mit HCl und HBr in Eisessig zu α-Chlor- bezw. α-Brom-α.β-dibenzoyl-äthan (P., SCH., *B.* **35**, 171, 172). Gibt mit Brom in Eisessiglösung α.β-Dibrom-α.β-dibenzoyl-äthan (P., SCH., *B.* **33**, 3799). Liefert mit Hydrazinhydrat beim Erwärmen in Eisessig 3.6-Diphenyl-pyridazin (P., SCH., *B.* **33**, 3798). Liefert beim Erwärmen mit Anilin α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthan (P., SCH., *B.* **33**, 3799).

2. ***4-[β-Benzoyl-vinyl]-benzaldehyd*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Terephthalaldehyd, Acetophenon und alkoh. Kali (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 970). — Schwach gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 125°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Äther, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. ***Phenyl-[hydrindon-(1)-yl-(2)]-keton, 2-Benzoyl-hydrindon-(1), β-Benzoyl-α-hydrindon*** bezw. ***1-Oxy-2-benzoyl-inden*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CH_2 \atop CO}{>}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}{CH_2 \atop C(OH)}{>}C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalaldehyd, Acetophenon und wäßr. Kalilauge (THIELE, FALK, *A.* **347**, 120). — Gelbe Tafeln (aus Aceton); hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 98,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, löslich in Alkalien. Die Lösung in Aceton oder Methylalkohol wird von $FeCl_3$ tief grün gefärbt. — Gibt mit Brom und Alkali 2.2-Dibrom-hydrindon-(1).

4. ***1.3-Dioxo-2-methyl-2-phenyl-hydrinden, 2-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-methyl-β-phenyl-hydrinden*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrindens mit Methyljodid und Methylalkohol (NATHANSON, *B.* **26**, 2579). — Würfel. F: 154—155°.

5. ***1.3-Dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden, 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3)*** $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\text{-}C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Natriummethylatlösung (enthaltend 0,6 g Natrium) in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von 3 g rohem 5 oder 6-Methyl-3-benzal-phthalid $CH_3\cdot C_6H_3{<}{C{=}CH\cdot C_6H_5 \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2468) in 20 g Methylalkohol unter Umschütteln (BLANK, *B.* **29**, 2377). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 118° und schmilzt bei 131°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt bei der Oxydation Dimethyl-diphenyl-bisdiketohydrinden $CH_3\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C(C_6H_5)\cdot(C_6H_5)C{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ (S. 904). Liefert mit Brom in Chloroformlösung 2-Brom-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3). Gibt mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung 2.5-Dimethyl-2-phenyl-indandion-(1.3).

Dioxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_{16}H_{12}({:}N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (BLANK, *B.* **29**, 2380). — Blättchen. F: 204° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol.

2-Brom-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}CBr\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehen von 1,4 g 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3), gelöst in 10 ccm Chloroform, mit 0,8 g Brom (BLANK, *B.* **29**, 2380). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht Dimethyl-diphenyl-bisdiketohydrinden $CH_3\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)\cdot(C_6H_5)C{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot CH_3$.

6. ***1.3-Dioxo-2-o-tolyl-hydrinden, 2-o-Tolyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-o-tolyl-hydrinden*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid (o-Xylalphthalid; Syst. No. 2468) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, Abdampfen und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure (GOLDBERG, *B.* **33**, 2820). — Gelblichweiße Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°.

Dioxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_{16}H_{12}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol (G., *B.* **33**, 2820). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°.

x.x-Dichlor-2-o-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) (G., *B.* **33**, 2822). — Gelblichweiße Krystalle (aus Alkohol). F: 125,5°.

x-Brom-2-o-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{11}O_2Br$. *B.* Aus 2 g 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) und 1,3 g Brom in Chloroform (G., *B.* **33**, 2822). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 171° bis 172°.

x-Nitro-2-o-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{11}O_4N = C_{16}H_{11}O_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Zufügen von flüssigem N_2O_4 zu in Alkohol gelöstem 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) (G., *B.* **33**, 2822). — Krystalle. F: 131°.

x.x-Dinitro-2-o-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{10}O_6N_2 = C_{16}H_{10}O_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Eintragen von 1 g 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) in 10 ccm entrötete rauchende Salpetersäure unter Kühlung (G., *B.* **33**, 2822). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°.

7. ***1.3-Dioxo-2-m-tolyl-hydrinden, 2-m-Tolyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-m-tolyl-hydrinden*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 1-stdg. Erwärmen von 23 g 3-[3-Methyl-benzal]-phthalid (m-Xylalphthalid; Syst. No. 2468), suspendiert in Methylalkohol, mit der Lösung von 3 g Natrium in Methylalkohol; man zersetzt es durch Erwärmen seiner wäßr. Lösung mit Säuren (BRAUN, *B.* **28**, 1388). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Löslich in Alkalien. — Beim Einleiten von „salpetriger Säure" in die alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot(CH_3\cdot C_6H_4)C{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$.

Dioxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_{16}H_{12}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus 2-m-Tolyl-indandion-(1.3) beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (BRAUN, *B.* **28**, 1389). — Krystalle (aus Toluol). Schmilzt bei 222° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwerer in Benzol.

2-Chlor-2-m-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{11}O_2Cl = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CCl\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-m-Tolyl-indandion-(1.3) in Chloroform (BRAUN, *B.* **28**, 1389). — Tafeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

2-Brom-2-m-tolyl-indandion-(1.3) $C_{16}H_{11}O_2Br = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CBr\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-m-Tolyl-indandion-(1.3) mit der äquivalenten Menge Brom in Chloroform (BRAUN, *B.* **28**, 1389). — Tafeln (aus Alkohol). F: 88°.

8. ***9.10-Dioxo-1.2-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$.

5.8-Dichlor-1.2-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[2.3-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1314). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 269—270°. Leicht löslich in Benzol, Xylol, schwer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — Beim Erhitzen mit Phenol oder Thiophenol in Gegenwart von NaOH entsteht 5.8-Diphenoxy- bezw 5.8-Bis-phenylthio-1.2-dimethyl-

anthrachinon. Beim Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Borsäure entsteht 5.8-Dianilino-1.2-dimethyl-anthrachinon.

5.8-Dichlor-x.x-dinitro-1.2-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_8O_6N_2Cl_2 = (CH_3)_2C_{14}H_2O_2Cl_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5.8-Dichlor-1.2-dimethyl-anthrachinon mit rauchender Salpetersäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1315). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Xylol.

9. ***9.10-Dioxo-1.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3-Dimethyl-anthrachinon,*** „β-Dimethylanthrachinon" von Louise $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit P_2O_5 (L., *A. ch.* [6] **6**, 232). Beim Erwärmen von 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° (GRESLY, *A.* **234**, 240; ELBS, GÜNTHER, *B.* **20**, 1364; E., *J. pr.* [2] **41**, 13). Aus β-Dimethylanthracen von LOUISE (Bd. V, S. 678) durch Oxydation mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 193). — Nadeln. F: 157—158° (L.), 162° (E., GÜ.; E.), 180° (GR.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol (GR.). — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3) (E., GÜ.). Wird von Zinkstaub und NH_3 in „m-Dimethylanthracylen" (Bd. V, S. 688) umgewandelt; daneben entsteht bald in Spuren, bald in beträchtlicher Menge 1.3- oder 2.4-Dimethyl-anthron-(9) (S. 492) (E., GÜ.; E.).

5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1317). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 208°.

5.8-Dichlor-x-nitro-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_9O_4NCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon mit rauchender Salpetersäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1317). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

10. ***9.10-Dioxo-1.4-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (GRESLY, *A.* **234**, 238; ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 27). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (E.). F: 118° (G.), 118—119° (E.). Sublimiert in gelben Nadeln (E.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Xylol (E.). — Wird von Zinkstaub und NH_3 in „p-Dimethylanthracylen" (Bd. V, S. 689) übergeführt (E.).

5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[2.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1318). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 244°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

5.8-Dichlor-x-nitro-1.4-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_9O_4NCl_2$. *B.* Aus 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon und rauchender Salpetersäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1318). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 243°.

11. ***9.10-Dioxo-2.3-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.3-Dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure beim Erwärmen mit 6 Tln. konz. Schwefelsäure auf 128° (ELBS, EURICH, *B.* **20**, 1361; E., *J. pr.* [2] **41**, 6). Durch Oxydation des 2.3-Dimethyl-anthrons-(9) (S. 492) mit CrO_3 in Eisessig (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 200° (L., M.), 183° (EL., EU.; EL.). Sublimierbar (EL., EU.; EL.). — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 210—220° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) (EL., EU.; EL.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak 2.3-Dimethyl-anthracen (EL., EU.; EL.). Gibt mit Zinkstaub und Alkalilauge eine blutrote Färbung (L., M.).

12. ***9.10-Dioxo-2.6-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.6-Dimethyl-anthrachinon,*** „Dimethylanthrachinon B" von Lavaux $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SEER, *M.* **32**, 147. — *B.* Aus 2.6-Dimethyl-anthracen (Bd. V, S. 678) mit CrO_3 in Eisessig (ANSCHÜTZ, *A.* **235**, 319; S.). Aus 2.6.9.10-Tetramethyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 653) mit CrO_3 und Eisessig (A.). Aus m-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ bei 130—140° (S.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (A.), 235° bis 236° (S.), 236,5° (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 138). Sublimierbar (L.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, mäßig in Eisessig, leichter in Toluol (L.), ziemlich leicht in Nitrobenzol (S.); hellrot löslich in konz. Schwefelsäure (S.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig 6-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) und Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6) (L.). Wird von siedender verd. Salpetersäure zu Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6) oxydiert (S.). Gibt mit KNO_3 + konz. Schwefelsäure 1.5-Dinitro-2.6-dimethyl-anthrachinon (S.). Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge (A.) oder bei der Einw. einer alkal. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (S.) eine rote Lösung.

1.5-Dijod-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_2I_2 = CH_3\cdot C_6H_2I(CO)_2C_6H_2I\cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon in schwefelsaurer Lösung und behandelt die erhaltene Lösung mit KI (SEER, *M.* **32**, 161). — Orangegelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 273°. Schwer löslich in Eisessig.

1.5-Dinitro-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-anthrachinon mit KNO_3 und konz. Schwefelsäure (SEER, *M.* **32**, 158). — Farblose Nädelchen (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in Eisessig, leichter in Nitrobenzol, unlöslich in kalter, schwer löslich in warmer konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt bei 350—400° einen braunen Farbstoff. Gibt mit siedender Natriumsulfidlösung 1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon. Wird durch siedendes alkoh. Kali in einen violetten Farbstoff übergeführt. Gibt mit alkal. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ eine rote Lösung.

13. ***9.10-Dioxo-1.6- oder 1.7-dimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon***, „Dimethylanthrachinon A" von Lavaux $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthracens (Bd. V, S. 679) mit CrO_3 in Eisessig bei Wasserbadtemperatur (LAVAUX, *C. r.* **146**, 137; *A. ch.* [8] **21**, 132). Durch Oxydation von 9 oder 10-Brom-1.6- oder 1.7-dimethyl-anthracen (Bd. V, S. 679) mit CrO_3 und Eisessig (L., *A. ch.* [8] **21**, 132). — Gelbe, sublimierbare Nadeln. F: 169°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, CS_2, löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. — Wird durch CrO_3 zu Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinondicarbonsäure oxydiert, durch Zinkstaub und NH_3 zum Dimethylanthracen reduziert, durch konz. Schwefelsäure und KNO_3 in der Kälte in ein Dinitroderivat verwandelt.

x.x-Dinitro-1.6- oder **1.7-dimethyl-anthrachinon** $C_{16}H_{10}O_6N_2 = (CH_3)_2C_{14}H_4O_2(NO_2)_2$. *B.* Aus 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon und KNO_3 + konz. Schwefelsäure in der Kälte (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 133). — Gelb. F: 323°. Schwer löslich in siedendem Eisessig. Wird durch $SnCl_2$ + KOH zum Diamin reduziert.

14. ***x.x-Dimethyl-anthrachinon vom Schmelzpunkt 130°***, „Dimethylanthrachinon C" von Lavaux $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6O_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des x.x-Dimethyl-anthracens vom Schmelzpunkt 86° (Bd. V, S. 679) mit CrO_3 in Eisessig (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 142). — Gelbe sublimierbare Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

15. ***x.x-Dimethyl-anthrachinon vom Schmelzpunkt 170°***, „α-Dimethylanthrachinon" von Louise $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6O_2(CH_3)_2$. *B.* Aus x.x-Dimethyl-anthracen vom Schmelzpunkt 218—219° (Bd. V, S. 679) mit CrO_3 in Eisessig (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 190). — Hellgelbe Nadeln. F: 170°.

16. ***9.10-Dioxo-x-äthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), x-Äthyl-phenanthrenchinon*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot C_6H_3\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{array}$. *B.* Durch Oxydation des x-Äthyl-phenanthrens vom Schmelzpunkt 109—110° (Bd. V, S. 680) (PSCHORR, *B.* **39**, 3127). — F: 187—188° (korr.).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-benzal-butan, α-Phenyl-β-acetyl-β-benzoyl-äthylen, α-Benzal-α-benzoyl-aceton*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylaceton (20 g) und Benzaldehyd (13 g) unter langsamer Zugabe von Piperidin bei 35—38° (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2134). — Nadeln. F: 98—99° (K., E.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin (K., E.). — Gibt mit Semicarbazid eine Verbindung $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (S. 817) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 460, 467). Liefert mit β-Amino-crotonsäureester Dihydro-2-methyl-4.6-diphenyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Formel I) (K., *B.* **36**, 2188). Vereinigt sich in

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C \overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{}{\diagup CH \diagdown}} C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C \diagdown NH \diagup C\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CO\cdot C \overset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{}{\diagup CH \diagdown}} C\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C \diagdown NH \diagup C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat mit Isoamylmercaptan zu α-Isoamylthio-α-phenyl-β-acetyl-β-benzoyl-äthan (R., *Soc.* **87**, 21); analog verläuft die Reaktion mit Phenylmercaptan (R., *Soc.* **87**, 21). Mit Benzamidin entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$ (s. bei Benzamidin, Syst. No. 927) (R., *Soc.* **83**, 1376; R., W.). Liefert mit Phenylhydrazin eine Additionsverbindung, die aber sofort unter Bildung von Benzaldehydphenylhydrazon zerfällt (R. W.). Reagiert mit Benzoylaceton-imid (S. 683) unter Bildung von Dihydro-2-methyl-4.6-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-pyridin (Formel II) (Syst. No. 3231) (K., *B.* **36**, 2188).

Verbindung $C_{18}H_{17}O_2N_3$. *B.* Aus α-Benzal-α-benzoyl-aceton und Semicarbazid (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 460, 467). — Weißer krystallinischer Niederschlag. F: 230° (Zers.). Unlöslich in Wasser, wenig in siedendem Alkohol.

α-[3-Nitro-benzal]-α-benzoyl-aceton $C_{17}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Benzoylaceton und m-Nitro-benzaldehyd in Benzol mit HCl unter Kühlung (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1377). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 111—112°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol. — Wird durch Säuren leicht zersetzt.

2. ***4-[β-p-Toluyl-vinyl]-benzaldehyd*** $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus Terephthalaldehyd, Methyl-p-tolyl-keton und alkoh. Kali (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 975). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und Äther.

3. ***1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4)*** bezw. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot CO \end{matrix} > CO$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot C : C(OH) \end{matrix} > CO$. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, v. LIEBIG, *B.* **37**, 1133. — *B.* Man führt Dibenzalaceton durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 25—30° in die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \text{———} CH_2 \\ C_6H_5 \cdot C : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{matrix} > CO + H_2SO_3$ (Syst. No. 754) über; das Natriumsalz dieser Verbindung gibt beim Erwärmen mit Wasser und wenig Sodalösung oder Natronlauge 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) (V., SCHROEDTER, *B.* **36**, 1494). — Weiße Nadeln (aus Alkohol); prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 176°. Löslich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung, ferner in Natronlauge (V., SCH.). Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ braunviolett gefärbt (V., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure oder $KMnO_4$ Benzil und Desylessigsäure, bei der Reduktion mit HI 1.2-Diphenyl-cyclopentan (V., v. L.). Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge α-Methyl-stilben, mit 15%iger Kalilauge Acetophenon und Desoxybenzoin (V., SCH.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge zu der bei 223° schmelzenden Form des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandions-(4.5) (S. 838) (GRAY, *Soc.* **95**, 2145).

4. ***1.3-Dioxo-2-äthyl-2-phenyl-hydrinden, 2-Äthyl-2-phenyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-äthyl-β-phenyl-hydrinden*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrindens mit Äthyljodid und Alkohol (NATHANSON, *B.* **26**, 2579). — Blätter (aus Alkohol). F: 103—103,5°.

5. ***1.3-Dioxo-2.5-dimethyl-2-phenyl-hydrinden, 2.5-Dimethyl-2-phenyl-indandion-(1.3)*** $C_{17}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3), gelöst in 10 ccm Methylalkohol, mit 8 ccm methylalkoholischer Natriummethylatlösung, enthaltend 2% Natrium, und 1,7 g Methyljodid im Druckrohr auf 100° (BLANK, *B.* **29**, 2377). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 123,5°.

$CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C(CH_3) \cdot C_6H_5$

6. ***1.3-Dioxo-2-methyl-2-o-tolyl-hydrinden, 2-Methyl-2-o-tolyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-methyl-β-o-tolyl-hydrinden*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Tolyl-indandion-(1.3), Methyljodid und Natriummethylatlösung beim Kochen (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821). — Gelbe Krystalle. F: 149°.

7. ***1.3-Dioxo-2-methyl-2-m-tolyl-hydrinden, 2-Methyl-2-m-tolyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-methyl-β-m-tolyl-hydrinden*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-m-Tolyl-indandions-(1.3) und Methyljodid beim Erhitzen in methylalkoholischer Lösung (BRAUN, *B.* **28**, 1391). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 97°.

8. ***9.10-Dioxo-1.2.4-trimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.4-Trimethyl-anthrachinon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen der aus Pseudocumol, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ erhältlichen o-[Trimethylbenzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit konz. Schwefelsäure (GRESLY, *A.* **234**, 241). — *Darst.* Man erwärmt

10 g der geschmolzenen Trimethylbenzoylbenzoesäure mit 100 ccm konz. Schwefelsäure allmählich auf 115° und erhält diese Temperatur 1 Stde. konstant, dann läßt man auf 70—80° abkühlen, trägt 10 g P_2O_5 ein, erhitzt 2 Stdn. auf 115—120° und gießt in viel Wasser (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 123). — Gelbe Nadeln (aus Xylol + Alkohol). F: 162—163° (E.), 161° (G.). Sublimierbar (E.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Benzol (E.). — Verd. Salpetersäure erzeugt bei 200—230° Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) (E.). Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu „Trimethylanthracylen" (Bd. V, S. 690) reduziert (E.). Gibt mit Natriumamalgam und absol. Alkohol eine granatrote Färbung (E.).

x-Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon, α-[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] $C_{17}H_{13}O_4N = (CH_3)_3C_{14}H_4O_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von 2,2 g KNO_3 in eine Lösung von 5 g 1.2.4-Trimethyl-anthrachinon in 100 g konz. Schwefelsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 130). — Undeutlich krystallinisch. F: 195—200°. Sublimiert in gelben, bei 200° schmelzenden Nadeln unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig, leicht in siedendem Benzol. — Verd. Salpetersäure oxydiert bei 200—230° zu α-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)].

x-Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon, β-[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] $C_{17}H_{13}O_4N = (CH_3)_3C_{14}H_4O_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von 5 g 1.2.4-Trimethyl-anthrachinon in eine mit Eis gekühlte Lösung von 100 ccm Salpetersäure (D: 1,52) und 6-stdg. Stehenlassen (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 134). — Krystallinisch. Nicht sublimierbar. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, löslich in Eisessig und Benzol. — Verd. Salpetersäure oxydiert bei 200—230° zu β-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)].

9. ***9.10-Dioxo-1.3.6-trimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3.6-Trimethyl-anthrachinon*** $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3.6-Trimethyl-anthracen in Eisessig und CrO_3 (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 143). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. — Gibt mit Zinkstaub und Lauge eine tiefrote Färbung.

10. ***9.10-Dioxo-1.4.6-trimethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4.6-Trimethyl-anthrachinon*** $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.4.6-Trimethyl-anthracen mit CrO_3 und Eisessig (ELBS, OLBERG, *B.* **19**, 410; ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 141). — Gelbe Nadeln. F: 184° (E., O.). Sublimierbar (E.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig (E.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge intensive Rotfärbung (E.).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.β-diphenyl-β-hexylen, α-Phenyl-β-propionyl-α-benzoyl-äthylen, Äthyl-[β-phenyl-β-benzoyl-vinyl]-keton, Äthyl-desylidenmethyl-keton*** $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Wurde einmal erhalten bei der Kondensation von Methyläthylketon mit Benzil mittels KOH, neben 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (α-Methylanhydroacetonbenzil; Syst. No. 754) und 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5) (β-Methylanhydroacetonbenzil; Syst. No. 754) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1026, 1029). Aus β-Methylanhydroacetonbenzil durch Kochen mit Eisessig oder Behandlung mit alkoh. Kali (J., M.). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 157°. — Geht beim Erhitzen auf 330° in β-Methylanhydroacetonbenzil über.

2. ***1.2-Diphenyl-cyclohexandion-(3.5)*** $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CO}{CH(C_6H_5)\cdot CO}}{>}CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylessigsäureäthylester und Benzalaceton in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade (BORSCHE, *B.* **42**, 4498). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159—160°.

3. ***1.3-Dioxo-5-methyl-2-äthyl-2-phenyl-hydrinden, 5-Methyl-2-äthyl-2-phenyl-indandion-(1.3)*** $C_{18}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) durch Erwärmen mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (BLANK, *B.* **29**, 2378). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 91—93°.

$CH_3\cdot C_6H_3{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$

4. ***1.3-Dioxo-2-äthyl-2-o-tolyl-hydrinden, 2-Äthyl-2-o-tolyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-äthyl-β-o-tolyl-hydrinden*** $C_{18}H_{16}O_2 =$ $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Tolyl-indandion-(1.3) durch Erwärmen mit

Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 179°.

5. ***1.3-Dioxo-2-äthyl-2-m-tolyl-hydrinden, 2-Äthyl-2-m-tolyl-indandion-(1.3), a.γ-Diketo-β-äthyl-β-m-tolyl-hydrinden*** $C_{18}H_{16}O_2$ = $C_6H_4<_{CO}^{CO}>C(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalze des 2-m-Tolyl-indandions-(1.3) mit Äthyljodid (BRAUN, *B.* **28**, 1391). — F: 63—65°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in allen anderen üblichen Solvenzien.

6. ***9.10-Dioxo-1.3.6.8-tetramethyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3.6.8-Tetramethyl-anthrachinon*** $C_{18}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. DEWAR, JONES, *Soc.* **85**, 218. — *B.* Aus 1.3.6.8-Tetramethyl-anthracen durch CrO_3 in Eisessig (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **11**, 268). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 206°.

7. ***9.10-Dioxo-1-methyl-7-isopropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrenchinon*** $C_{18}H_{16}O_2$ (Formel I) oder ***9.10-Dioxo-7-methyl-1-isopropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), 7-Methyl-1-isopropyl-phenanthrenchinon*** $C_{18}H_{16}O_2$ (Formel II), ***Retenchinon.*** Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm. — *B.* Beim Behandeln von Reten mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (WAHLFORSS, *Z.* **1869**, 73) oder mit CrO_3 und Eisessig (EKSTRAND, *A.* **185**, 98). —

I. $(CH_3)_2CH\cdot$[Benzolring]—CO·CO—[Benzolring mit CH_3]   II. $CH_3\cdot$[Benzolring]—CO·CO—[Benzolring mit $CH(CH_3)_2$]

Darst. In eine lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 ccm Eisessig gießt man langsam eine kalte Lösung von 19 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig. Zuletzt kocht man 1—2 Stdn. lang, läßt erkalten und wäscht das ausgeschiedene Retenchinon mit 80%igem Alkohol, bis dieser rein orangegelb abfließt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 117). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 197—197,5° (BA., H.). Sublimiert z. T. unzersetzt (E., *A.* **185**, 100). Wenig löslich in heißem Äther und Petroläther, ziemlich reichlich in heißem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff (E., *A.* **185**, 100). 10000 Tle. 83%iger Alkohol lösen 1—2 Tle. Retenchinon, 1000 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei Siedehitze 22—23 Tle., bei 0,5° aber nur 1,5 Tle. (E., *A.* **185**, 100). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2156,4 Cal., bei konstantem Druck: 2158,0 Cal. (VALEUR, *Bl.* [3] **19**, 514; *A. ch.* [7] **21**, 565). — Wird von Chromsäure wenig angegriffen (W.). Gibt beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ „Retenketon" (S. 494) neben anderen Produkten (E., *A.* **185**, 103; *B.* **17**, 692; BA., H.). „Retenketon" entsteht auch beim Glühen von Retenchinon mit Bleioxyd (BA., H.). Bei der Einw. von Permanganatlösung auf Retenchinon werden Oxyisopropyl-fluorenoncarbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_3<_{CO}>C_6H_3\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 1418), Fluorenon-dicarbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_3<_{CO}>C_6H_3\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1345), wenig „Retenketon", Oxalsäure und andere Produkte erhalten (BA., H.). Retenchinon gibt bei Behandlung mit Alkohol und Natriumamalgam eine sehr unbeständige Säure $C_{18}H_{18}O_4$ (?) („Retendiphensäure") (BA., H.). Retenchinon liefert beim Glühen mit Zinkstaub wenig Reten und andere Kohlenwasserstoffe (BA., H.; vgl. E., *A.* **185**, 105; W.). Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor auf 130° wird Reten gebildet (BA., H.). Retenchinon wird von SO_2 in verd. Alkohol bei 60—70° zu Retenhydrochinon (Bd. VI, S. 1039) reduziert (BA., H.). Die Lösung des Retenchinons in Natriumdisulfitlösung gibt mit Zinkstaub Retenhydrochinon (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904** II, 167). Chlor ist in der Kälte ohne Einw. auf Retenchinon (E., *A.* **185**, 100). Brom wirkt in kleinem Überschuß unter Bildung von x.x-Dibrom-retenchinon auf Retenchinon ein (BA., H.). Läßt man Retenchinon in Chloroformlösung mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man Retenchinon-monoimid (BA., H.). Bei Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf Retenchinon in wäßr.-alkoh. Lösung erhält man Retenchinon-monoxim (BA., H.). Retenchinon gibt beim Kochen mit starker wäßr. Natronlauge Retenglykolsäure $CH_3\cdot C_6H_3<_{C(OH)(CO_2H)}>C_6H_3\cdot C_3H_7$ (BA., H.). Diese Säure entsteht auch beim Kochen von Retenchinon mit methylalkoholischem Kali (LUX, *M.* **29**, 770). Verhalten von Retenchinon gegen Essigsäureanhydrid: E., *B.* **17**, 695. Retenchinon vereinigt sich mit Äthylendiamin zu einem Azin $C_{20}H_{20}N_2$ (Syst. No. 3489) (MASON, *Soc.* **63**, 1288), mit o-Phenylendiamin zu einem Azin $C_{24}H_{20}N_2$ (Syst. No. 3493) (BA., H.). Liefert mit Arylhydrazinsulfonsäuren orangerote bis blaurote Farbstoffe (Akt.-Ges. f. chem. Ind. Rheinau, D. R. P. 46746; *Frdl.* **2**, 478).

Eine alkoh. Lösung von Retenchinon wird durch einen Tropfen alkoh. Kalis dunkelbordeauxrot gefärbt; die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, kann aber durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden (empfindliche Reaktion) (BA., H.). Retenchinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (E., *A*. **185**, 101). Mikrochemischer Nachweis von Retenchinon: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1154.

Monoimid $C_{18}H_{17}ON = C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:NH\\|\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Retenchinon in Chloroform mit alkoh. Ammoniak an der Luft; man läßt die Lösung an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus ammoniakhaltigem Alkohol um (BAMBERGER, HOOKER, *A*. **229**, 121). — Goldgelbe Prismen. F: 109—111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in starken Säuren ist dunkelviolett. — Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren sowie bei längerem Liegen an feuchter Luft in NH_3 und Retenchinon.

Monoxim $C_{18}H_{17}O_2N = C_{16}H_{16}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\|\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Bei 1—2-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von Retenchinon mit der wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Soda bei 30—40° (BAMBERGER, HOOKER, *A*. **229**, 122). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128,5° (B., H.). — Wird durch alkoh. Salzsäure leicht in Retenchinon und Hydroxylamin gespalten (B., H.). Gibt in Pyridinlösung mit Benzolsulfonsäurechlorid Methylisopropyldiphensäure-mononitril (Syst. No. 993) (WERNER, PIGUET, *B*. **37**, 4314).

x.x-Dibrom-retenchinon $C_{18}H_{14}O_2Br_2$. *B.* Beim Behandeln von Retenchinon mit etwas überschüssigem Brom; man krystallisiert das Produkt aus Eisessig um und reinigt es durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol (B., H., *A*. **229**, 120). — Hellorangerote Prismen. F: 250—252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, leicht in Chloroform. — Gibt mit alkoh. Kali dieselbe Farbreaktion wie Retenchinon.

8. ***Chinon*** $C_{18}H_{16}O_2$. Über ein Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ vgl. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$, Bd. V, S. 684, No. 8.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-γ-methyl-a.β-diphenyl-β-hexylen, a-Phenyl-β-propionyl-a-benzoyl-a-propylen, Äthyl-[a-desyliden-äthyl]-keton*** $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylketon und Benzil durch KOH, neben 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (*a.β*-Dimethylanhydroacetonbenzil, Syst. No. 754) (JAPP, MELDRUM, *Soc*. **79**, 1036). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. — Geht beim Erhitzen auf 300—320° in *a.β*-Dimethylanhydroacetonbenzil über.

2. ***1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5)*** bezw. ***1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)*** $C_{19}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\\CO\text{———}CO\end{smallmatrix}$ bezw. $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\\CO\text{———}C\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Acetat des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-ons-(5) (*β.β*-Dimethylanhydroacetonbenzil, Syst. No. 754) bei mehrtägigem Stehen mit alkoh. Kali und Ansäuern der Lösung (GRAY, *Soc*. **95**, 2146). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch CO_2 aus seiner alkal. Lösung gefällt. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelbraun. — KOBr oxydiert zu *a.a*-Dimethyl-*β.γ*-diphenyl-butyrolacton-*γ*-carbonsäure, Permanganat in alkal. Lösung zu *a*-Desyl-isobuttersäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5). Kochen mit konz. Alkalilauge liefert Stilben. Gibt bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das Acetat des 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-ons-(5).

1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(4)-oxim-(5) bezw. **1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-oxim-(5)** $C_{19}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\\C(:N\cdot OH)\cdot CO\end{smallmatrix}$ bezw. $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\\C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH\end{smallmatrix}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.) (GRAY, *Soc*. **95**, 2147).

7. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxo-ε.ε-dimethyl-α.β-diphenyl-β-hexylen, α-Phenyl-β-trimethylacetyl-α-benzoyl-äthylen, β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Die beiden Acylgruppen stehen in cis-Stellung; vgl. JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1498; J., WOOD, *Soc.* **87**, 707. — *B.* Durch Schütteln eines Gemisches von Benzil, Methyl-tert.-butyl-keton und absol. Alkohol mit wäßr. Kalilauge (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1502). — Prismen (aus Alkohol). F: 115° (J., M.). — Geht beim Erhitzen auf 310° in ein Gemisch der beiden Lactone $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{———}CH \\ CO\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}(CH_3)_3C\cdot C\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ CO\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) über (J., M.). Wird durch HI in 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-furan, durch überschüssige alkoh. Salzsäure in 3-Chlor-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-furan verwandelt (J., M.). Alkoh. Ammoniak reagiert unter Bildung von 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-2.5-oxido-pyrrol, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 4200) (J., M.). Liefert mit Hydrazin 3-tert.-Butyl-5.6-diphenyl-pyridazin (J., WOOD, *Soc.* **87**, 711). Wird durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in 3-Acetoxy-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-furan übergeführt (J. M.).

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\text{————}CH \\ C_6H_5\cdot C\!<\!\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\!>\!C\cdot C(CH_3)_3\end{matrix}$$

Mit alkoh. Methylamin entsteht 1-Methyl-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl-pyrrolon-(5) $\begin{matrix}CH\text{———}C(C_6H_5)_2 \\ (CH_3)_3C\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$ (J., M.).

2. ***1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2)*** $C_{20}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch mehrtägige Einw. von Benzalacetophenon auf Cyclopentanon in wäßr.-alkoh. Natronlauge (STOBBE, *B.* **35**, 1446). — *Darst.* Durch 20-stdg. Stehenlassen einer mit 100 Tropfen Diäthylamin versetzten Mischung von 10 g Cyclopentanon mit 20 g Benzalacetophenon, Abpressen und Waschen mit wenig Alkohol; Ausbeute 83% (ST., VOLLAND, *B.* **35**, 3973). — Prismen (aus 50%igem Alkohol oder aus Ligroin). F: 78—80° (ST.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther (ST.). — Liefert mit freiem Hydroxylamin ein Monoxim (ST., V.). Geht durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 120—130° in Diphenylpyrhydrinden, s. nebenstehende Formel, (Syst. No. 3091) über (ST., V.). Gibt mit Anisaldehyd und Alkali zwei stereoisomere 3-[α-Phenacyl-benzyl]-1-anisal-cyclopentanone-(2) (ST., GEORGI, HÄRTEL, *B.* **42**, 923).

[Formel: Pyridinring mit C_6H_5 (oben), $C_6H_5\cdot$ (links, neben N), $-CH_2$ und $-CH_2$ zu CH_2 verbunden]

Monoxim $C_{20}H_{21}O_2N = O:C_{20}H_{20}:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) in verd. Alkohol (STOBBE, VOLLAND, *B.* **35**, 3974). — Nädelchen (aus 90%igem Alkohol). F: 154—155°. — Geht beim Einleiten von HCl in seine Benzollösung in Diphenylpyrhydrinden über.

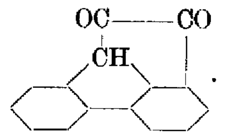
Disemicarbazon $C_{22}H_{26}O_2N_6 = C_{20}H_{20}(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in viel verd. Alkohol (STOBBE, *B.* **35**, 1446). — F: 233° (Zers.). Sehr wenig löslich.

8. 1-Methyl-2 oder 4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) $C_{22}H_{24}O_2$ =

$H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{———}CO \\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Benzalacetophenon in wäßr.-alkoh. Natronlauge (STOBBE, *B.* **35**, 1447). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—151° (ST., *B.* **35**, 1448). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer in Alkohol, Ligroin und Eisessig (ST., *B.* **35**, 1448). — Gibt mit freiem Hydroxylamin in verd. Alkohol ein Monoxim (ST., *B.* **35**, 1448). Liefert beim Kochen seiner wasserfreien Lösungen mit salzsaurem Hydroxylamin 5 oder 7-Methyl-2.4-diphenyl-chinolin-tetrahydrid-(5.6.7.8) (Syst. No. 3091) (ST., *B.* **35**, 3978).

Monoxim $C_{22}H_{25}O_2N = O:C_{22}H_{24}:N\cdot OH$. *B.* Aus dem 1-Methyl-2 oder 4-[α-phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) in Alkohol mit frisch bereiteter wäßr. Hydroxylaminlösung (ST., *B.* **35**, 1448). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 215—216°. — Wird in Benzollösung von HCl in 5 oder 7-Methyl-2.4-diphenyl-chinolin-tetrahydrid-(5.6.7.8) übergeführt (ST., *B.* **35**, 3978).

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.



1. Dioxo-fluoranthendihydrid, Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Fluoranthen (Bd. V, S. 685) mit CrO_3 und Essigsäure (GOLDSCHMIEDT, *B.* **10**, 2029), neben Fluorenon-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1300) (FITTIG, GEBHARD, *A.* **193**, 148). — *Darst.* Man erwärmt einige Stunden lang ein Gemisch von 2 Tln. Fluoranthen, 10 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Tln. konz. Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und entfernt aus ihm durch Behandlung mit Sodalösung die entstandene Fluorenon-carbonsäure-(1); das Ungelöste besteht aus einer Verbindung von Fluoranthenchinon mit Fluoranthen (s. u.), die man durch Natriumdisulfitlösung zerlegt, wobei das Fluoranthenchinon in Lösung geht; Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine farblose Hydroverbindung, welche beim Umkrystallisieren aus Alkohol, rasch beim Übergießen mit Eisenchlorid, in Fluoranthenchinon übergeht (F., GE., *A.* **193**, 149; F., LIEPMANN, *A.* **200**, 3). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (F., L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (F., GE.). — Wird von Chromsäuregemisch rasch zu CO_2 verbrannt (F., L.). Liefert beim Glühen mit Natronkalk Diphenyl (Go.). Löst sich ziemlich leicht in Natriumdisulfitlösung (F., GE.).

Verbindung von Fluoranthenchinon mit Fluoranthen $C_{15}H_8O_2 + 2C_{15}H_{10}$. Flache rubinrote Nadeln. F: 102° (FITTIG, LIEPMANN, *A.* **200**, 4). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol teilweise in seine Bestandteile; diese Zerlegung erfolgt sofort durch Natriumdisulfit.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$.

1. ***1.4-Dioxo-2-phenyl-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4), 2-Phenyl-α-naphthochinon*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot C_6H_5}_{CO-CH}$. *B.* Beim Behandeln von β-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687) mit CrO_3 und Essigsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* **11**, 1404; vgl. Z., *A.* **240**, 140). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von β-Phenyl-naphthalin in 20 Tln. warmem Eisessig mit der Lösung von 3 Tln. CrO_3 in 10 Tln. Eisessig, bringt die Reaktion durch vorsichtiges Kochen zu Ende und gießt in Wasser; der gebildete Niederschlag wird wiederholt im Dunkeln aus Alkohol umkrystallisiert (Z., B., *A.* **226**, 28). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110° (Z., B.), 109° (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **65**, 873). 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) ist beim Erhitzen unzersetzt flüchtig (B., Z.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (VOLHARD, *A.* **236**, 29). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig (Z., B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe (BAMBERGER, CHATTAWAY, *B.* **26**, 1749), die beim Verdünnen verschwindet (V.). — Das krystallisierte 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) ist lichtbeständig (Z., B.); seine Lösungen in Alkohol, Benzol, Petroläther usw. trüben sich jedoch am Licht rasch und scheiden polymere Modifikationen (S. 823) aus (Z., B.; vgl. CH., L.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoesäure und mit einer wäßr. Lösung von $KMnO_4$ Benzoesäure und etwas Phthalsäure (Z., B.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) [bezw. 4-Oxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2)] (Syst. No. 782) (Z., B.). Beim Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure auf 120° entstehen 1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin (Bd. VI, S. 1040) und eine Verbindung von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) mit 1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin (S. 823) (Z., B.). Beim Erwärmen mit einer mäßig konz. Lösung von Zinnchlorür oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) erhält man 1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin (Z., B.). 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) verbindet sich mit Natriumdisulfit oder Kaliumdisulfit zu in farblosen Nadeln krystallisierenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Verbindungen, welche von verd. Säuren langsam unter Abscheidung des Chinons zersetzt werden (Z., B.). Verbindet sich auch mit neutralen Alkalisulfiten zu krystallisierten Verbindungen (Z., B.). Liefert beim Stehen mit Ammoniak in alkoh. Lösung 3-Amino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874); mit Methylamin in Gegenwart von Natron 3-Methylamino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4), mit Anilin in Gegenwart von Alkali 3-Anilino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Z., B.; vgl. Z., *A.* **240**, 141). Verbindet sich nicht mit sekundären und tertiären Aminen, auch nicht mit Säureamiden (Z., B.).

Verbindung von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) mit 1.4-Dioxy-2-phenyl-naphthalin, Chinhydron des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4) $C_{32}H_{22}O_4 = C_{16}H_{10}O_2 + C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) mit wäßr. schwefliger Säure auf 120° (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 31). — Stahlblaue Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Benzol, weniger in Ligroin. — Oxydiert sich in alkoh. Lösung sofort zu 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4).

Polymere Modifikationen des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4) $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. Die Lösungen des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4) in Alkohol, Petroläther usw. trüben sich im direkten Sonnenlichte rasch und scheiden zwei polymere Modifikationen ab, die sich durch $CHCl_3$ trennen lassen; die gelbe Modifikation löst sich allein auf (Z., B., *A.* **226**, 43).

a) Weißes polymeres 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4). Fast farblose Blättchen. *F*: 207—207,5°. Unlöslich in Lösungsmitteln. Wandelt sich beim Sublimieren leicht in das gewöhnliche 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) (*F*: 110°) um. — Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen, von CrO_3 und Essigsäure langsam zu Benzoesäure oxydiert. Gibt mit alkoh. Kali eine grüne Lösung, welche schließlich rotbraun wird (Z., B.).

b) Gelbes polymeres 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4). Gelbe Täfelchen (aus Eisessig). *F*: 225—229°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. — Wird von CrO_3 in Eisessig wenig angegriffen unter Bildung von Benzoesäure; beim andauernden Erhitzen mit $KMnO_4$ entstehen Benzoesäure und Phthalsäure. Wandelt sich, mit alkoh. Kali in Berührung, langsam in einen fast schwarzen Körper um, der beim Übergießen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol gelb wird und dann der Formel $(C_{32}H_{22}O_5)_x$ (s. u.) entspricht (Z., B.).

Verbindung $(C_{32}H_{22}O_5)_x$. *B.* Man läßt das gelbe polymere 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) längere Zeit mit alkoh. Kali stehen, wäscht die ausgeschiedene fast schwarze Verbindung mit Alkohol und trocknet sie oder behandelt sie mit Wasser oder heißem Alkohol (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 45). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge. — Liefert mit Acetylchlorid bei 100° eine krystallisierte goldgelbe Verbindung.

2. ***1.3-Dioxo-2-benzyliden-hydrinden, 2-Benzal-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-benzal-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α.γ-Diketo-hydrinden mit Benzaldehyd auf 120° (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 75). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 150—151° (W., K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin (W., K.). — Wird durch verd. Alkalien in Benzaldehyd und α.γ-Diketohydrinden zerlegt (W., K.). Gibt mit Phenylhydrazin die Phenylhydrazone des Benzaldehyds und des Diketohydrindens (W., REITZENSTEIN, *A.* **277**, 365). Durch Kochen einer Benzollösung des α.γ-Diketo-β-benzal-hydrindens mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid erhält man 3-Phenyl-1.2-benzoylen-inden (S. 542) (KOHLER, *Am.* **37**, 379).

3. ***Diphensuccindon, Dibenzyldicarbonid*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_4<{CO\cdot CH- \atop -CH\cdot CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. niedrigschmelzender oder besser hochschmelzender α.α'-Diphenylbernsteinsäure (Syst. No. 993) mit 8 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130°; man fällt die Lösung durch Wasser (REIMER, *B.* **14**, 1806; ROSER, *A.* **247**, 153). — Glänzende zugespitzte Prismen (aus Alkohol). *F*: 202° (REI.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (REI.). — Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° in Diphensuccinden $C_{16}H_{14}$ (Bd. V, S. 680) über (Ro.). Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge löst sich das meiste Diphensuccindon und ein kleiner Teil wandelt sich in unlösliches Isodiphensuccindon (s. u.) um (Ro.).

Isodiphensuccindon $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erwärmen von Diphensuccindon mit konz. Natronlauge (ROSER, *A.* **247**, 154). — Glänzendes Pulver. *F*: 280—290°. Fast unlöslich in Natronlauge und in kochendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$.

Dioxim des Diphensuccindons $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{16}H_{10}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diphensuccindon in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (ROSER, *A.* **247**, 155). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 254°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***3.4-Dioxo-1-benzyl-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-Benzyl-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***3-Oxy-4-oxo-1-benzyliden-naphthalin-dihydrid-(1.4), 3-Oxy-4-oxo-1-benzal-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-phenylmethid-(4)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<{C(CH_2\cdot C_6H_5):CH \atop CO\text{———}CO}$ bezw. $C_6H_4<{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH \atop CO\text{———}C\cdot OH}$.

Nitroderivate s. Syst. No. 755.

2. ***1.3-Dioxo-2-[2-methyl-benzal]-hydrinden, 2-[2-Methyl-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[2-methyl-benzal]-hydrinden, α.γ-Diketo-β-o-xylyliden-hydrinden*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α.γ-Diketo-hydrinden mit o-Toluylaldehyd auf 120° (FECHT, *B.* **40**, 3891). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

3. ***1.3-Dioxo-2-o-xylylen-hydrinden, 2-o-Xylylen-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C<\frac{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und α.γ-Diketo-hydrinden in Essigester bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (FECHT, *B.* **40**, 3890). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 150°. In Alkalien in der Kälte unlöslich, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Verwandelt sich beim Kochen in Alkohol in eine polymere Verbindung (s. u.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Polymeres α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden $(C_{17}H_{12}O_2)_x$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrindens (FECHT, *B.* **40**, 3890). — Gelb. F: 245° (Zers.). Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

Dioxim des α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrindens, α.γ-Diisonitroso-β-o-xylylen-hydrinden $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{C(:N\cdot OH)}{C(:N\cdot OH)}>C<\frac{CH_2}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Oximierung von α.γ-Diketo-β-o-xylylen-hydrinden (FECHT, *B.* **40**, 3891). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215°.

4. **Bis-[1-oxo-hydrindyl-(2)], 2-[Hydrindon-(1)-yl-(2)]-hydrindon-(1), Bisketohydrinden** $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CH_2}>CH\cdot HC<\frac{CO}{CH_2}>C_6H_4$.

2-Brom-2-[hydrindon-(1)-yl-(2)]-hydrindon-(1), Brombisketohydrinden $C_{18}H_{13}O_2Br = C_6H_4<\frac{CO}{CH_2}>CBr\cdot HC<\frac{CO}{CH_2}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandlung von 2-Brom-hydrindon-(1) (S. 362) mit alkoh. Kali (REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 243). — Krystalle. Monoklin prismatisch (DAVIS, *Soc.* **71**, 244; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 358). Schmilzt unscharf zwischen 130° und 189° (R., K.). Leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol und Essigsäure, schwer in heißem Methylalkohol (R., K.).

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. **Dioxo-pyrendihydrid, Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, PHILIP, *A.* **240**, 157; GOLDSCHMIEDT, *A.* **351**, 229. — *B.* Bei der Oxydation von Pyren (Bd. V, S. 693) mit CrO_3 in Eisessig (GRAEBE, *A.* **158**, 295; vgl. GO., *M.* **4**, 313) oder Chromsäuregemisch, neben Pyrensäure $C_{13}H_6O(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1345) (GO., *M.* **4**, 310). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch von 10 g Pyren, 15 g $K_2Cr_2O_7$ und 110 g einer mit dem fünffachen Volumen Wasser verd. Schwefelsäure, bis eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man noch 1 Stde. lang kocht, fällt dann mit Wasser, behandelt den Niederschlag $^1/_2$ Tag lang bei 50° unter häufigem Umschütteln mit verd. Sodalösung und wiederholt diese Digestion 4—5 mal bis zur vollständigen Entfernung der Pyrensäure; das Ungelöste krystallisiert man aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle so oft um, bis sich das Produkt unter dem Mikroskop als frei von Pyren erweist (GO., *M.* **4**, 310; BA., PH., *A.* **240**, 166). — Hellziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung gegen 282° (BA., PH.). Sublimiert nur zum geringen Teile unzersetzt in hellpurpurroten Nadeln (BA., PH.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol, ziemlich leicht in heißer Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol (GR., *A.* **158**, 296). — Wird bei vorsichtigem Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome zu Pyren reduziert (GO., *M.* **4**, 315). Pyren entsteht auch beim Glühen von Pyrenchinon mit Natronkalk (GO., *M.* **4**, 316). Beim Kochen von Pyrenchinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak wird Pyrenhydrochinon $C_{16}H_8(OH)_2$ (Bd. VI, S. 1041) gebildet (GO., *M.* **4**, 320). Beim Kochen mit Brom in Eisessig entstehen Dibrompyrenchinon und Tribrompyrenchinon (S. 825) (GO., *M.* **4**, 317). Nitrierung des Pyrenchinons: GO., *M.* **4**, 318. Pyrenchinon löst sich in $NaHSO_3$ beim Erwärmen (GR., *B.* **7**, 785 Anm.; GO., *M.* **4**, 314). Pyrenchinon löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (GR., *A.* **158**, 296). Die alkoh. Lösung von Pyrenchinon

färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge dunkelbordeauxrot; diese Färbung ändert sich nicht beim Schütteln mit Luft (BA., PH.). Mikrochemischer Nachweis des Pyrenchinons: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1154.

Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6O_2Br_2 = O:C_{16}H_6Br_2:O$. *B.* Neben Tribrompyrenchinon beim Kochen einer Lösung von Pyrenchinon in Eisessig mit Brom (GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 317). — Schokoladenfarbiges, krümliges Pulver. Schmilzt noch nicht bei 310°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tribrompyrenchinon $C_{16}H_5O_2Br_3 = O:C_{16}H_5Br_3:O$. *B.* Neben Dibrompyrenchinon beim Kochen von Pyrenchinon in Eisessig mit Brom (Go., *M.* **4**, 317). — Rotes, undeutlich krystallisierendes Pulver (aus Eisessig). In Eisessig löslicher als das Dibromderivat.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2$.

1. ***1.3-Diphenyl-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5), 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{18}H_{12}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(C_6H_5)}{CH:C(C_6H_5)}>CO$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-5-amino-1.3-diphenyl-benzol mit Alkalidichromat und verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **32**, 2938; *A.* **312**, 230; HILL, *Am.* **24**, 8). — Ziegelrote Nadeln. F: 137—138° (B.), 135—136° (korr.) (H., SOCH, *B.* **33**, 1241). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in 2.6-Diphenyl-hydrochinon übergeführt (B.).

2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. 5-Nitroso-2-oxy-1.3-diphenyl-benzol, 4-Nitroso-2.6-diphenyl-phenol $C_{18}H_{13}O_2N = O:C_6H_2(C_6H_5)_2:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(C_6H_5)_2\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkal. Lösung von p-Nitroso-phenol, neben 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) und harzigen Produkten (BORSCHE, *B.* **32**, 2937; *A.* **312**, 211, 215, 227). Aus 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4) und salzsaurem Hydroxylamin (B., *A.* **312**, 232). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 242—244°. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, in Chloroform und Äther.

2. ***1.4-Diphenyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Diphenyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{18}H_{12}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(C_6H_5)}{C(C_6H_5):CH}>CO$. *B.* Man läßt 1 Tl. Methyl-phenyl-diketon $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ mit 20 Tln. Wasser, 2 Tln. 10%iger Natronlauge und etwas Kaliumferricyanid 12 Stdn. stehen, erwärmt dann 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, extrahiert dreimal mit heißem Benzol, verdunstet die Benzollösung, wäscht den Rückstand mit Äther und erwärmt ihn mit einem Gemisch von 6 Tln. Alkohol und 3 Tln. mäßig verd. Salpetersäure, bis er eine rein gelbe Farbe angenommen hat (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2131). — Orangegelbe Blätter (aus siedendem Eisessig). F: 214°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in heißem Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 2.5-Diphenyl-hydrochinon.

3. ***1.3-Dioxo-2-cinnamyliden-hydrinden, 2-Cinnamal-indandion-(1.3). α.γ-Diketo-β-cinnamal-hydrinden*** $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von Indandion-(1.3) mit Zimtaldehyd auf 110° (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2142). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

4. ***3-Oxo-2-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-inden*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515), ***2-Indonyl-hydrindon-(1)*** $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>C_6H_4$.

3-Oxo-2-[2-brom-1-oxo-hydrindyl-(2)]-inden, 2-Brom-2-indonyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{11}O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH_2}>CBr\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH}>C_6H_4$. *B.* Durch Behandlung von 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) (S. 362) in kalter alkoh. Lösung mit alkoh. Kali (REVIS, KIPPING, *Soc.* **71**, 245). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in farblosen Nadeln. Schmilzt unscharf.

5. ***Truxon*** $C_{18}H_{12}O_2$ (?) s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994.

3. **β.δ-Dioxo-γ-[phenyl-α-naphthyl-methyl]-pentan, α-Phenyl-α-[naphthyl-(1)]-β.β-diacetyl-äthan, ms-[Phenyl-α-naphthyl-methyl]-acetylaceton** $C_{22}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] 3, 1080. — *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-carbinol und Acetylaceton (F., *C. r.* **145**, 1292). — F: 126° (Hg-Bad).

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_2$.

1. ***9.10-Dioxo-naphthacen-dihydrid-(9.10)*** (Bezifferung des Naphthacens s. Bd. V, S. 718), ***Naphthacenchinon*** $C_{18}H_{10}O_2 = C_{10}H_6<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$. Stellungsbezeichnung in den von Naphthacenchinon abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Durch Oxydation von in siedendem Eisessig gelöstem Naphthacen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 697) mit CrO_3 (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1277; DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 553). Beim allmählichen Versetzen einer Aufschlämmung von Naphthacen in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (G., L., *B.* **31**, 1280). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 294°; sublimiert in orangegelben Nadeln (G., L.). Sehr wenig löslich in Eisessig, schwer in siedendem Aceton und Benzol (G., L.). Naphthacenchinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe. Löst sich in Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit eosinroter Farbe, welche beim Erkalten und Durchschütteln der Flüssigkeit verschwindet (G., L.). — Bei der Zinkstaubdestillation bilden sich Naphthacen und Naphthacen-dihydrid-(9.10) (G., L.). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Naphthacenchinon in Eisessig entsteht ein Nitronaphthacenchinon vom Schmelzpunkt 315° (s. u.) (G., L.). Durch Verschmelzen mit KOH bei 310° erhält man neben 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Syst. No. 811) Benzoesäure und β-Naphthoesäure (G., L.).

9-Chlor-naphthacenchinon $C_{18}H_9O_2Cl = O:C_{18}H_9Cl:O$. *B.* Aus 40 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1420) in 200 ccm Benzol mit 80 g PCl_5 beim Erhitzen (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 117). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 254°. — Liefert beim Kochen mit Anilin 9-Anilino-naphthacenchinon (Syst. No. 1874).

9.10-Dichlor-naphthacenchinon $C_{18}H_8O_2Cl_2 = O:C_{18}H_8Cl_2:O$. *B.* Durch 2½—3-stdg. Erhitzen von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 145° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1282). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 259—260° (korr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Nitrobenzol oder Äthylbenzoat, löslich in 150 Tln. siedendem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist eosinrot. Die Lösung in heißem Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub violettrot und entfärbt sich beim Abkühlen und Durchschütteln. — Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 132° in Naphthacen-dihydrid-(9.10) übergeführt.

Nitro-naphthacenchinon vom Schmelzpunkt 315° $C_{18}H_9O_4N = O:C_{18}H_9(NO_2):O$. *B.* Durch rasches Zufügen von rauchender Salpetersäure zu Naphthacenchinon, in Eisessig aufgeschlämmt (G., L., *B.* **31**, 1278). — Gelbe Nadeln (aus Äthylbenzoat). Sublimiert in schwefelgelben Nadeln, die sich bei 280° dunkler färben und bei 315° schmelzen.

Nitro-naphthacenchinon vom Schmelzpunkt 240° $C_{18}H_9O_4N = O:C_{18}H_9(NO_2):O$. *B.* Durch Zutropfen von konz. Salpetersäure zu Naphthacen-dihydrid-(9.10), in Eisessig aufgeschlämmt, unter Wasserkühlung (G., L., *B.* **31**, 1278). — Citronengelbe, zu Sternen oder Bündeln vereinigte Nadeln (aus Äthylbenzoat), die sich oberhalb 200° verfärben und gegen 240° zu einer tiefroten zähen Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in heißem Eisessig, besser in Essigsäureanhydrid, leicht in heißem Nitrobenzol und Äthylbenzoat unter teilweiser Zers.

2. ***Dioxo-naphthanthracendihydrid, Naphthanthrachinon*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 447. — *B.* Bei der Oxydation von Naphthanthracen (Bd. V, S. 718) mit Natriumdichromat in Eisessig (GRAEBE, *A.* **340**, 259). Aus 2-[α-Naphthoyl]-benzoesäure beim Erhitzen auf 275° (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3633), beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (ELBS, *B.* **19**, 2209), oder beim Erhitzen mit PCl_5 auf 220° (GR., *A.* **340**, 256). — *Darst.* Man trägt 2-[α-Naphthoyl]-benzoesäure in 10 Tle. konz. Schwefelsäure ein, erwärmt dann 9—10 Stdn. auf 45—50°, gießt die Masse in Wasser, filtriert, wäscht den Niederschlag mit verd. Natronlauge

und krystallisiert aus Eisessig um (H., SCH., *B.* **41**, 3633). — Stark glänzende, tiefgelbe Körner oder Prismen. F: 168° (E.). Sublimiert leicht in tiefgelben Nadeln (E.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, besser in Aceton und Eisessig und noch leichter in $CHCl_3$, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Ligroin (E.). — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung Diphthalylsäure $C_6H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1360) und durch weitergehende Oxydation auch Phthalsäure (GR.). Wird durch Kochen mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak zu Naphthanthracen reduziert (E.). Die alkoh. Lösung färbt sich nach Zusatz von Natriumamalgam beim Erwärmen rot; die Färbung verschwindet beim Umschütteln (E.). Naphthanthrachinon löst sich in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) mit dunkelolivgrüner Farbe unter Bildung von Naphthanthrachinonsulfonsäure (Syst. No. 1573) (H., SCH.). Zerfällt bei der Kalischmelze in β-Naphthoesäure und Benzoesäure (GA., C.). Bei der Kondensation von Naphthanthrachinon mit Glycerin entstehen Benznaphthanthron (S. 542) und andere Produkte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 181176; *C.* **1907 I**, 1002); die Kondensationsprodukte aus Naphthanthrachinon und Glycerin geben beim Verschmelzen mit Ätzalkalien blaue bis grünblaue Küpenfarbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 185223; *C.* **1907 II**, 862).

3. ***Dioxo-chrysendihydrid, Chrysochinon*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Chrysen (Bd. V, S. 718) mit CrO_3 in Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **158**, 309; BAMBERGER, BURGDORF, *B.* **23**, 2437). — *Darst.* Man kocht 50 g gut gepulvertes Chrysen, 500 g Eisessig und 200—220 g käufliches Natriumdichromat 8—9 Stdn. am Rückflußkühler, gießt dann das Reaktionsgemisch in ungefähr das gleiche Gewicht heißen Wassers, wäscht das ausgeschiedene Chrysochinon mit Wasser aus und krystallisiert es aus Eisessig oder Toluol um (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 262). Trennung des Chrysochinons von Chrysen durch Natriumdisulfit: GR., H. — Orangerote Nadeln (aus Toluol oder Benzol); Blättchen oder Tafeln (aus heißem Eisessig). F: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **9**, 284), 239,5° (korr.) (GR., H.). Sublimiert in roten Nadeln (SCHM.). Mäßig löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und kaltem CS_2 (L.). 1 Tl. Chrysochinon löst sich bei 15° in 550 Tln. Eisessig oder 230 Tln. Toluol (GR., H.). Chrysochinon löst sich in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer (L.; GR., H.) oder violettstichig-blauer (KEHRMANN, MATTISSON, *B.* **35**, 344) Farbe (sehr empfindliche Reaktion; L.). Diese Lösung gibt bei starker Verdünnung ein charakteristisches Absorptionsspektrum (GR., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure enthält ein Disulfat des Chrysochinons; sie färbt sich auf Zusatz von wenig Wasser schokoladenbraun bezw. erstarrt zu einem Brei dunkelbrauner Nädelchen des Monosulfates; viel Wasser zerlegt diese Salze unter Abscheidung des Chrysochinons (K., M.). — Chrysochinon wird durch verd. $KMnO_4$-Lösung zunächst zu Diphthalylsäure (Syst. No. 1360) oxydiert; durch weitere Einw. von $KMnO_4$ erhält man Phthalsäure (GR., H.; vgl. L.; BA., BU.). Wird durch schmelzendes Kali (BA., BU.), zweckmäßig bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (PbO_2) (GR., H.), zu einem Gemisch von 2-β-Naphthyl-benzoesäure (Chrysensäure) und 2-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(1) (β-Chrysensäure, Syst. No. 955) oxydiert. Gibt bei der Destillation mit PbO Chrysoketon (S. 519) (BA., BU.). Wird durch Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure auf 100° (GR., *B.* **7**, 784) oder durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (L.) zu Chrysohydrochinon (Bd. VI, S. 1049) reduziert. Auch beim Eintragen von Zinkstaub in die wäßr. Lösung der Natriumdisulfitverbindung von Chrysochinon erhält man Chrysohydrochinon (KNESCH, D. R. P. 151981; *C.* **1904 II**, 167). Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Chrysen über (L.). Beim Erhitzen mit Natronkalk (GR., *B.* **6**, 66; **7**, 782; SCHM., *J. pr.* [2] **9**, 285) im Vakuum (BA., CHATTAWAY, *B.* **26**, 1748) entstehen β-Phenyl-naphthalin und Chrysen (GR., H.). Beim Kochen mit Alkalien wird Chrysoglykolsäure $C_{10}H_6{<}\overset{C(OH)(CO_2H)}{\rule{3em}{0.4pt}}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 1093) gebildet (BA., KRANZFELD, *B.* **18**, 1933). Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorchrysochinon und Dekachlorchrysen (L.). Bei der Einw. von Brom erhält man Dibromchrysochinon (ADLER, *B.* **12**, 1892). Beim Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Dinitrochrysochinon (A.), beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure Tetranitrochrysochinon (L.). Chrysochinon läßt sich durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure sulfurieren (L.; vgl. A.). Chrysochinon gibt mit Alkalidisulfitlösung farblose, in Wasser lösliche Verbindungen mit Alkalidisulfiten; behandelt man mit etwas Alkohol übergossenes Chrysochinon mit Natriumdisulfitlösung, so geht es bei gelindem Erwärmen in Lösung; die aus konz. Lösung sich abscheidende Disulfitverbindung ist bei Gegenwart von Disulfit beständig, scheidet aber beim Auswaschen mit reinem Wasser Chrysochinon ab (GR., *B.* **7**, 784; GR., H.). Beim Erwärmen von Chrysochinon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 in Alkohol im Wasserbade erhält man das Monoxim des Chrysochinons (GR., H.). — Chrysochinon liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd und wäßr. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° die Verbindung $C_{16}H_{10}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot N}{\overset{\|}{C}\cdot O}{>}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4208) (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 157). Liefert beim Kochen mit Äthylendiamin

in Alkohol „Dihydrochrysopiazin" $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C:N \cdot CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_{10}H_6 \cdot C:N \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3492) (MASON, *Soc.* **63**, 1289). Kondensiert sich mit 3.4-Diamino-toluol in essigsaurer oder wäßr.-alkoh. Natriumdisulfitlösung zu Chrysotoluazin $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot C:N \\ | \qquad | \\ C_{10}H_6 \cdot C:N \end{matrix} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3496) (L., WITT, *B.* **20**, 2443; BA., BU., *B.* **23**, 2438 Anm.). Analoge Kondensation erfolgt mit anderen o-Diaminen (B., W.). Mikrochemischer Nachweis des Chrysochinons: BEHRENS, *Ch. Z.* **26**, 1153.

Monoxim $C_{18}H_{11}O_2N = C_{16}H_{10} < \begin{matrix} C:N \cdot OH \\ | \\ CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chrysochinon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 in Alkohol im Wasserbade (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 272). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 160—161°; mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (G., H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violettroter, in verd. kochender Natronlauge mit gelbbrauner Farbe; aus letzterer Lösung scheidet sich beim Erkalten ein bronzefarbenes, durch Wasser leicht zersetzbares Natriumsalz ab (G., H.). — Wird durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei 100° in 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid (F: 220°) und 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid (F: 275°) (Syst. No. 996) übergeführt; arbeitet man bei 130—140°, so entsteht neben der Amidsäure vom Schmelzpunkt 275° eine Carbonsäure $HO_2C \cdot C_{10}H_5 < \overset{CO}{—} > C_6H_4$ (Syst. No. 1303) (GR., H.; GR., GNEHM, *A.* **335**, 114; GR., *A.* **335**, 122).

Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8O_2Cl_2 = O:C_{18}H_8Cl_2:O$. *B.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN, *A.* **158**, 312). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromchrysochinon $C_{18}H_8O_2Br_2 = O:C_{18}H_8Br_2:O$. *B.* Durch Übergießen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* **12**, 1892). — Rote Blättchen (aus CS_2). F: 160—165°. Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther, ziemlich leicht in CS_2.

Nitrochrysochinon $C_{18}H_9O_4N = O:C_{18}H_9(NO_2):O$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Tl. Chromsäure in 10 Tln. Eisessig in eine kochende Mischung von 1 Tl. Nitrochrysen mit 20 Tln. Eisessig (BAMBERGER, BURGDORF, *B.* **23**, 2444). Aus Acetaminochrysen (Syst. No. 1739) und Salpetersäure (D: 1,25) (ABEGG, *B.* **24**, 953). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 252° (A.).

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8O_6N_2 = O:C_{18}H_8(NO_2)_2:O$. *B.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (D: 1,4) (ADLER, *B.* **12**, 1893). — Rote Nadeln. F: 230°. Mäßig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Äther.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6O_{10}N_4 = O:C_{18}H_6(NO_2)_4:O$. *B.* Beim Übergießen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* **158**, 314). — Orangegelb. Schwer löslich.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***1.2-Dibenzoyl-benzol, o-Phenylen-bis-phenylketon,*** „β-Dibenzoylbenzol" $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. RADZIEWANOWSKI, *B.* **27**, 3237 Anm. 3. — *B.* In geringer Menge, neben anderen Produkten, durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalsäuredimethylester in Äther (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 554) oder auf o-Benzoyl-benzoesäure-methylester in Äther (G., C., *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 554) oder auf Phthalsäureanhydrid in Äther (BAUER, *B.* **38**, 240; *Ar.* **247**, 221). Durch Einw. von Brombenzol auf ein Gemisch von N-Phenyl-phthalimid und Magnesium in Äther, neben 1-Oxy-3-oxo-1.2-diphenyl-isoindolin $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5)(OH) \\ CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3239) (BÉIS, *C. r.* **143**, 432). Bei der Oxydation von 1.2-Dibenzyl-benzol (Bd. V, S. 710) mit CrO_3 in Eisessig (ZINCKE, *B.* **9**, 32). Bei der Oxydation von 1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047) mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1138). Bei der Oxydation von Diphenylbenzofuran $C_6H_4 \begin{matrix} =C(C_6H_5) \\ =C(C_6H_5) \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2375) mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (G., C., *C. r.* **140**, 1349; *Bl.* [3] **35**, 1137). Bei der Oxydation von 1.2.3-Triphenyl-inden (Bd. V, S. 749) (KOHLER, *Am.* **40**, 231), oder 1.3.3-Triphenyl-inden (Bd. V, S. 750) (K., *Am.* **40**, 232) mit CrO_3 in siedendem Eisessig. Bei der Oxydation des Äthyläthers des 3-Oxy-1.2.3-triphenylindens (Bd. VI, S. 735) in siedendem Eisessig (K., *Am.* **40**, 226). — *Darst.* Man löst 10 g 1.2-Dibenzyl-benzol in 100 ccm siedendem Eisessig, versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 10 g CrO_3 in möglichst wenig Wasser, kocht bis zum Verschwinden der Chromsäurefärbung, gießt

in Wasser und isoliert das Produkt in üblicher Weise (K., *Am.* **40**, 227). — Farblose Tafeln (aus Aceton + Alkohol oder aus Alkohol oder Benzin). F: 145—146° (Z.), 146° (G., C., *Bl.*, [3] **35**, 1138), 148° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig (Z.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ (Z.), fast unlöslich in Wasser (Bé.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung 1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (G., C., *C. r.* **140**, 1350; *Bl.* [3] **35**, 1138). Liefert mit Hydroxylamin zunächst ein Monoxim (s. u.), bei längerer Einw. ein unbeständiges Dioxim (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1140). Gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung 1.4-Diphenyl-phthalazin (Syst. No. 3492) (G., C., *C. r.* **140**, 1350; *Bl.* [3] **35**, 1139). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ zu zwei isomeren Verbindungen $C_{36}H_{34}ON_2$ (s. bei Dimethylanilin, Syst. No. 1601) (HALLER, G., *C. r.* **144**, 948). — 1.2-Dibenzoyl-benzol löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaß rosaroter Farbe (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1138).

Monoxim $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibenzoylbenzol und Hydroxylamin (GUYOT, CATEL, *Bl.* [3] **35**, 1140). — Krystalle. F: 150°. Löslich in Alkalien.

2. ***1.3-Dibenzoyl-benzol, m-Phenylen-bis-phenylketon, Isophthalophenon*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben m-Benzoyl-benzoesäure-chlorid beim Behandeln von Isophthalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Benzol und $AlCl_3$ (ADOR, *B.* **13**, 320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99,5—100°. Destillierbar. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet, der oberhalb 360° destilliert. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure werden zwei isomere Dinitroisophthalophenone (s. u.) gebildet. Beim Schmelzen mit Kali erhält man nur Benzoesäure.

Monoxim $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1.3-Dibenzoyl-benzol mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Alkali in alkoh. Lösung (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 146). — Warzen. F: 201°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dioxim $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4[C(C_6H_5):N\cdot OH]_2$. *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. 1.3-Dibenzoyl-benzol mit 3 Mol.-Gew. salzaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. NaOH in konz. alkoh. Lösung (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1849). — Krystalle. F: 70—75°.

α-Dinitroisophthalophenon $C_{20}H_{12}O_6N_2 = C_{20}H_{12}O_2(NO_2)_2$. *B.* Neben β-Dinitroisophthalophenon beim Kochen von 1.3-Dibenzoyl-benzol mit rauchender Salpetersäure (ADOR, *B.* **13**, 322). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Eisessig.

β-Dinitroisophthalophenon $C_{20}H_{12}O_6N_2 = C_{20}H_{12}O_2(NO_2)_2$. *B.* Neben α-Dinitroisophthalophenon bei kurzem Erwärmen von 1.3-Dibenzoyl-benzol mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade (ADOR, *B.* **13**, 322). — Amorph. Schmilzt unscharf gegen 100°. Löslicher in Alkohol und Essigsäure als die isomere Dinitroverbindung.

3. ***1.4-Dibenzoyl-benzol, p-Phenylen-bis-phenylketon, Terephthalophenon*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Terephthalylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 147). Bei der Oxydation von 1.4-Dibenzyl-benzol (Bd. V, S. 711) mit Chromsäure in Eisessig (ZINCKE, *B.* **9**, 32) oder mit mäßig verd. Salpetersäure (WEHNEN, *B.* **9**, 309). Bei der Oxydation von 4-Benzoyl-diphenylmethan, 4-Benzoyl-triphenylmethan und 4-Benzoyl-triphenylcarbinol mit CrO_3 in Eisessig (DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 961). — *Darst.* Man tröpfelt eine Lösung von 5 g Terephthalylchlorid in 20 g Benzol zu einer Suspension von 7 g $AlCl_3$ in 21 g Ligroin und erwärmt das Gemisch im Wasserbade bis kein HCl mehr entweicht, gießt den größten Teil des Ligroins ab, setzt Wasser zu dem Rückstande und zieht ihn mit Äther aus; die vereinigte Ligroin- und Ätherlösung wäscht man mit verd. Natronlauge und verjagt teilweise den Alkohol, worauf sich 1.4-Dibenzoyl-benzol ausscheidet (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1847). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (Z.), 160° bis 161° (D.). Nicht unzersetzt flüchtig (Z.). Schwer löslich in kaltem Äther, leichter in $CHCl_3$ (Z.). Löslich in 10 Tln. heißem Eisessig, 37 Tln. heißem 94 volumprozentigem Alkohol, 353 Tln. kaltem Alkohol, etwa 200 Tln. kaltem Benzol (D.). — Geht beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam in 1.4-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047) über (W.).

Monoxim $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1.4-Dibenzoyl-benzol mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Alkali in alkoh. Lösung (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 147). — Warzen (aus verd. Alkohol). F: 212—213°.

Dioxim $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4[C(C_6H_5):N\cdot OH]_2$. *B.* Beim 1-tägigen Kochen von 1 Mol.-Gew. 1.4-Dibenzyl-benzol mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. NaOH in konz. alkoh. Lösung (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1847). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***α.γ-Dioxo-α.β.γ-triphenyl-propan, Phenyl-dibenzoyl-methan, ω.ω-Dibenzoyl-toluol, Phenyl-desyl-keton*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-dibenzoyl-essigsäure im Vakuum auf 200° (JAPP, LANDER, *Soc.* **69**, 742). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Kp_{15}: 300° bis 305°. Unlöslich in Alkalien.

2. ***1-Benzoyl-4-toluyl-benzol*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

1-[3-Nitro-benzoyl]-4-toluyl-benzol $C_{21}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt gelinde eine Lösung des Chlorids der 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure in überschüssigem Toluol mit Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

1-[4-Nitro-benzoyl]-4-toluyl-benzol $C_{21}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorids der 4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure mit Toluol, CS_2 und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 332). — Schüppchen (aus Eisessig). F: 236°. Schwer löslich in Chloroform und Alkohol.

3. ***Bis-[2-oxo-1.2-dihydro-naphthyl-(1)]-methan, 1.1'-Methylen-bis-[2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2)]*** $C_{21}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_4 — CH—CO — CH_2 — OC—CH — C_6H_4
CH=CH HC=CH

1.1'-Methylen-bis-1.2-naphthochinitrol $C_{21}H_{14}O_6N_2 = HC\lessgtr^{C_6H_4}_{CH\cdot CO}>C(NO_2)\cdot CH_2\cdot(O_2N)C<^{C_6H_4}_{CO\cdot CH}\gtrless CH$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 1054.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.β.δ-triphenyl-butan, α-Phenyl-α.β-dibenzoyl-äthan, ω-Desyl-acetophenon*** $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 31 g Benzoin und 18 g Acetophenon mit etwas Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (SMITH, *Soc.* **57**, 644; *B.* **26**, 61). — *Darst.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Benzoin mit 1 Mol.-Gew. Acetophenonon und ein wenig gepulvertem KCN (oder KOH) 20 Minuten auf 150°; das Gemisch erstarrt beim Erkalten (SM., *Am.* **22**, 253). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (SM., *Soc.* **57**, 645). Löslich in Äther, Chloroform und Benzin, leicht löslich in kochendem Alkohol und kochender Essigsäure (SM., *Soc.* **57**, 645). Wird beim Kochen mit verd. Alkalien, mit verd. Säuren und sogar von konz. Salzsäure nicht angegriffen (SM., *Soc.* **57**, 645). — Wird von kalter konz. Schwefelsäure in 2.3.5-Triphenyl-furan (Syst. No. 2376) umgewandelt (SM., *Soc.* **57**, 645). Beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 150° erhält man 2.3.5-Triphenyl-thiophen (Syst. No. 2376) (SM., *Soc.* **57**, 647). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 150° (SM., *Soc.* **57**, 645) oder beim Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig (ANGELICO, CALVELLO, *G.* **31** II, 7) entsteht 2.3.5-Triphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093). ω-Desyl-acetophenon liefert mit Hydroxylamin ein Monoxim und ein Dioxim (s. u.) (SM., *Soc.* **57**, 650). Beim Kochen der Lösung von ω-Desyl-acetophenon in Eisessig mit Hydrazinsulfat und der berechneten Menge Kalilauge entstehen 3.4.6-Triphenyl-pyridazin-dihydrid (Syst. No. 3492), 3.4.6-Triphenyl-pyridazin (Syst. No. 3493) und das Monohydrazon des ω-Desyl-acetophenons (S. 831) (SM., *A.* **289**, 316). Beim kurzen Erwärmen gleicher Teile ω-Desyl-acetophenon und Phenylhydrazin in Eisessig wird 1.3.4.6-Tetraphenyl-pyridazin-dihydrid (Syst. No. 3492) gebildet; kocht man das Gemisch 2 Stdn., so erhält man infolge Zersetzung des Tetraphenyl-pyridazin-dihydrids 1.2.3.5-Tetraphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093) (SM., *Soc.* **57**, 647, 650; *A.* **289**, 325).

Monoxim $C_{22}H_{19}O_2N = O:C_{22}H_{18}:N\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol. ω-Desyl-acetophenon mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, 3-Mol.-Gew. Natriumacetat und Essigsäure im Wasserbad (SMITH, *Soc.* **57**, 650). — Krystalle (aus heißem Eisessig mit Wasser). F: 151°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heißem Eisessig.

Dioxim $C_{22}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot N:C_{22}H_{18}:N\cdot OH$. *B.* Man kocht 4 Stdn. eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. ω-Desyl-acetophenon mit einer Lösung von $2^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. NaOH in wenig Wasser, verjagt den Alkohol teilweise, versetzt den Rückstand mit Wasser (wodurch Monoxim gefällt wird) und fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure das Dioxim (SMITH, *Soc.* **57**, 651). — Krystalle (aus heißem Eisessig mit Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkalien.

Monohydrazon $C_{22}H_{20}ON_2 = O:C_{22}H_{18}:N\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 3.4.6-Triphenyl-pyridazin und 3.4.6-Triphenyl-pyridazin-dihydrid, beim Kochen von 1 Mol.-Gew. ω-Desyl-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Hydrazin in Eisessig; man fällt die nach dem Abfiltrieren des Triphenylpyridazindihydrids erhaltenen Mutterlaugen durch Wasser, wobei sich zuerst das Monohydrazon abscheidet (SMITH, *A.* **289**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

2. ***1.2-Di-p-toluyl-benzol, o-Phenylen-bis-p-tolylketon*** $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther, neben 3.3-Di-p-tolyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4\cdot CH_3)_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2471) (BAUER, *Ar.* **247**, 225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191°. Sehr wenig löslich in Äther.

Ein mit 1.4-Di-p-toluyl-benzol vielleicht identisches Ditoluyl-benzol entsteht aus 4-[p-Toluyl]-benzoesäure-chlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* **312**, 94). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Benzol und Eisessig.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan, β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Phenyl-diphenacyl-methan, Benzaldiacetophenon*** $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g Benzaldehyd und 30 g Acetophenon in 100 g Alkohol mit 25 g 40%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 1493). Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von Benzalacetophenon, mit Acetophenon und 40%iger Natronlauge (v. K., R., *B.* **29**, 1492). — Prismen (aus Alkohol). F: 85° (v. K., R.). — Zerfällt bei der Destillation glatt in Acetophenon und Benzalacetophenon (v. K., R.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 1.2.4-Triphenyl-cyclopentandiol-(1.2) (Bd. VI, S. 1051) (WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 236). Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge erfolgt Zerfall in Acetophenon und β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-pentan $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 256° (S. 882) (v. K., TAMBOR, *B.* **29**, 1496). Beim Kochen von Benzaldiacetophenon mit freiem Hydroxylamin in alkoh. Lösung erhält man je nach den Mengenverhältnissen ein Monoxim und ein Dioxim (s. u.) (W., N.). Durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Syst. No. 3094) (W., N.). Bei der Einw. von Benzalacetophenon auf Benzaldiacetophenon in alkoh. Lösung in Gegenwart von 40%iger Natronlauge bei 40—50° entsteht β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-pentan vom Schmelzpunkt 198° (S. 882) (v. K., T.).

Monoxim $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Soda in alkoh. Lösung 5 Stdn. auf dem Wasserbade und gießt in Wasser (WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 242). — Nadeln (aus Benzol). F: 144°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und in Aceton, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. — Beim Sättigen der Benzollösung mit Chlorwasserstoff unter Kühlung entsteht 2.4.6-Triphenyl-pyridin.

Dioxim $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH[CH_2\cdot C(:NOH)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man erhitzt Benzaldiacetophenon mit 4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Soda in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (WISLICENUS, NEWMANN, *A.* **302**, 242). — Nadeln. F: 163,5°. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol und in Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-benzhydryl-butan, Benzhydryl-acetyl-benzoyl-methan, α.α-Diphenyl-β-acetyl-β-benzoyl-äthan, α-Benzhydryl-α-benzoyl-aceton*** $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Benzhydrol und Benzoylaceton (FOSSE, *C. r.* **145**, 1291). — Weiße Nadeln. F: 148—150°.

3. ***1.3.5-Trimethyl-2.4-dibenzoyl-benzol, eso-Dibenzoyl-mesitylen*** $C_{23}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C_6H(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von je 3—4 g $AlCl_3$ in ein auf 150° erhitztes Gemisch aus 30 g eso-Benzoyl-mesitylen und 80 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 234). — *Darst.* Zu einer siedenden Mischung von 100 g $AlCl_3$, 85 g Benzoylchlorid und 250 ccm trocknem CS_2 fügt man langsam 17 g Mesitylen, kocht $1^1/_2$ Stdn. und gießt die Flüssigkeit auf $1^1/_2$ kg Eis (MILLS, EASTERFIELD, *Soc.* **81**, 1315). — Schiefe Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). F: 117° (L.). Kp: gegen 300° (L.); Kp_{19}: 275—285° (M., E.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform (M., E.). — Durch Oxydation von eso-Dibenzoylmesitylen mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 140° entstehen neben wenig

Dibenzoylmesitylensäure die symm.- und die asymm.-Dibenzoyluvitinsäure $(C_6H_5 \cdot CO)_2^{4.6}C_6H(CH_3)^5(CO_2H)_2^{1.3}$ bezw. $(C_6H_5CO)_2^{2.4}C_6H(CH_3)^5(CO_2H)_2^{1.3}$ (Syst. No. 1364) (M., E., *P. Ch. S.* No. 203; *Soc.* **81**, 1313). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure, deren Siedepunkt durch große Mengen KNO_3 und $NaNO_3$ erhöht ist, entsteht als Hauptprodukt asymm.-Dibenzoylmesitylensäure (Syst. No. 1326), daneben in kleineren Mengen symm.-Dibenzoylmesitylensäure (Syst. No. 1326), symm.- und asymm.-Dibenzoyluvitinsäure und Dibenzoyltrimesinsäure (Syst. No. 1390) (M., E., *Soc.* **81**, 1316). Beim Kochen der alkoh. Lösung von eso-Dibenzoyl-mesitylen mit Zinkstaub unter Zusatz von wenig Kalilauge entsteht Bis-[α-oxy-benzyl]-mesitylen (M., E., *Soc.* **81**, 1323). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und gelben Phosphor erhält man Dibenzylmesitylen (F: 89°) (Bd. V, S. 714) (M., E., *Soc.* **81**, 1323).

6. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{22}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-β-methyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan, β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-butan*** $C_{24}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Äthyl-phenyl-keton mit Benzalacetophenon in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (ABELL, *Soc.* **83**, 362). — Prismen. F: 103,5—104,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure zu hellgelber Lösung, welche beim Stehen dunkel wird. — Geht beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in alkoh. Lösung zuerst in ein nicht krystallisierbares Monoxim, bei weiterem Zusatz von Hydroxylamin in ein Dioxim (s. u.) über. Liefert, mit salzsaurem Hydroxylamin und 90%igem Alkohol durch 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt, 3-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridin (Syst. No. 3094).

Dioxim $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-butan mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (ABELL, *Soc.* **83**, 363). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 204—205°. Ziemlich löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge.

2. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-[4-methyl-benzhydryl]-butan, α-Phenyl-α-p-tolyl-β-acetyl-β-benzoyl-äthan, α-[p-Methyl-benzhydryl]-α-benzoyl-aceton*** $C_{24}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-carbinol und Benzoylaceton (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292). — F: 130° (Hg-Bad).

3. ***ω.ω'-Diphenacyl-p-xylol, 1.4-Bis-[β-benzoyl-äthyl]-benzol*** $C_{24}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

ω.ω'-Dichlor-ω.ω'-diphenacyl-p-xylol, 1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-äthyl]-benzol $C_{24}H_{20}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 1,3 g Terephthalaldehyd und 2,4 g Acetophenon in 5 g Eisessig (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 972). — Farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). Färbt sich oberhalb 160° gelb. F: 194—195°. Nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 160—170° in HCl und 1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol (S. 838).

4. ***x-Benzyl-4.4'-diacetyl-diphenylmethan (?)*** $C_{24}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Diphenylmethan in CS_2 bei 0° in Gegenwart von $AlCl_3$ neben 4-Acetyl-diphenylmethan, 4.4'-Diacetyl-diphenylmethan und Acetophenon (DUVAL, *Bl.* [4] **7**, 789). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

5. ***1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-dibenzoyl-benzol, eso-Dibenzoyl-durol*** $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_6(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Durol oder eso-Benzoyl-durol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **1**, 512). — Prismen (aus Benzol). F: 269—270°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 380°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und Durol.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{25}H_{24}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-β.δ-dimethyl-α.γ.ε-triphenyl-pentan, γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentan*** $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Äthyl-phenyl-keton und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch Einw. einer alkoh. Lösung von Natriumäthylat (neben anderen Produkten) (ABELL, *Soc.* **79**, 934). Aus α-Benzal-propiophenon und Äthyl-phenyl-keton mit einer Lösung von Natrium in möglichst wenig Alkohol, neben geringen Mengen des γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentans vom Schmelzpunkt 121—122° (S. 833) (A., *Soc.* **79**, 936). — Sechsseitige

Platten. F: 162—163° (A., *Soc.* **79**, 936). Fast unlöslich in heißem Petroläther, wenig löslich in kaltem Alkohol und in Äther (A., *Soc.* **79**, 936). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-cyclopentandiol-(4.5) (Bd. VI, S. 1051) (A., *Soc.* **83**, 369). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° oder mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° entsteht 3.5-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-pyridin (Syst. No. 3094) (A., *Soc.* **79**, 938).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Neben γ-Phenyl-β.δ-dibenzoyl-pentan vom Schmelzpunkt 162—163° aus α-Benzal-propiophenon und Äthyl-phenyl-keton durch alkoh. Natriumäthylatlösung (ABELL, *Soc.* **79**, 936). — Nadeln. F: 121—122°. — Bildet beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° 3.5-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-pyridin.

2. ***α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-di-p-tolyl-pentan, β-Phenyl-α.γ-di-p-toluyl-propan*** $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen von 10 g Benzaldehyd und 26 g Methyl-p-tolyl-keton, gelöst in 100 g Alkohol mit 25 g 40%iger Natronlauge im siedenden Wasserbade (v. KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* **29**, 2247). — Glasartige Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°.

3. ***α.δ-Dioxo-α.β-diphenyl-δ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-butan, 2.4.6-Trimethyl-ω-desyl-acetophenon, eso-[Desylacetyl]-mesitylen*** $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoin mit 1 Mol.-Gew. eso-Acetyl-mesitylen in Gegenwart von gepulvertem Ätzkali auf 150° (SMITH, *Am.* **22**, 254). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in 4,5 Tln. siedendem Alkohol und in Petroläther, leicht löslich in kaltem Benzol. — Gibt durch Lösen in konz. Schwefelsäure 2.3-Diphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-furan. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 230—240° 2.3-Diphenyl-5-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-pyrrol.

8. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{26}O_2$.

1. ***1.4-Bis-[β-benzoyl-propyl]-benzol*** $C_{26}H_{26}O_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$.

1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-propyl]-benzol $C_{26}H_{24}O_2Cl_2 = C_6H_4[CHCl\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Terephthalaldehyd, 2 Mol.-Gew. Äthyl-phenyl-keton und Eisessig unter Kühlung (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 974). — Täfelchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 240°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum bis nahe zum Zersetzungspunkt unter Abspaltung von HCl 1.4-Bis-[β-benzoyl-propenyl]-benzol (S. 838).

2. ***1.4-Bis-[β-p-toluyl-äthyl]-benzol*** $C_{26}H_{26}O_2 = C_6H_4[CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$.

1.4-Bis-[α-chlor-β-p-toluyl-äthyl]-benzol $C_{26}H_{24}O_2Cl_2 = C_6H_4[CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von 1 Mol.-Gew. Terephthalaldehyd, 2 Mol.-Gew. Methyl-p-tolyl-keton und Eisessig unter Kühlung (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 977). — Farblose Nadeln (aus Xylol). Wird oberhalb 170° gelb. F: 228—230°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Benzol. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 170° 1.4-Bis-[β-p-toluyl-vinyl]-benzol (S. 838).

9. α.δ-Dioxo-α-phenyl-γ.δ-bis-[4-isopropyl-phenyl]-butan, 4.4′-Diisopropyl-ms-phenacyl-desoxybenzoin, ms-Phenacyl-desoxycuminoin $C_{28}H_{30}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

B. Bei 3—5-stdg. Kochen von 3 g Cuminoin, 1,3 g Acetophenon und 0,5 g KCN mit 12 g Alkohol und 6 g Wasser; man zieht das Produkt mit siedendem Alkohol aus (SMITH, *B.* **26**, 63; *A.* **289**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig. — Beim Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 2-Phenyl-4.5-bis-[4-isopropyl-phenyl]-furan. Wird beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr nicht verändert. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht 1.6-Diphenyl-3.4-bis-[4-isopropyl-phenyl]-pyridazindihydrid (Syst. No. 3493).

10. Dioxo-Verbindungen $C_{38}H_{50}O_2$.

Über zwei stereoisomere(?) Verbindungen $C_{38}H_{50}O_2$, denen vielleicht die durch untenstehende Formel ausgedrückte Struktur zukommt, vgl. S. 464.

```
H2C·C(CH3)·CO                                              OC·C(CH3)·CH2
  |   C(CH3)2 |                                             |  C(CH3)2 |
H2C·CH——C(CH2·CH2·CH2·C6H5)·(C6H5·CH2·CH2·CH2)C·CH——CH2
```

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2$.

1. ***9-Oxo-2-benzoyl-fluoren, 2-Benzoyl-fluorenon*** $C_{20}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$. Zur Konstitution vgl. FORTNER, *M.* **25**, 443. — *B.* Beim Kochen von 2-Benzoyl-fluoren mit Natriumdichromat in Eisessig (FORTNER, *M.* **23**, 926). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175—177°; schwer löslich in Alkohol (1 g in ca. 150 ccm), leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform (F., *M.* **23**, 926). Zeigt mit konz. Schwefelsäure intensive Rotgelbfärbung (F., *M.* **23**, 926).

Monoxim $C_{20}H_{13}O_2N = C_{20}H_{12}O:N\cdot OH$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Benzoyl-fluorenon mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (FORTNER, *M.* **23**, 927). — Hellgelbe Blättchen, die bei 185° sintern und bei 199° geschmolzen sind. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Dioxim $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{20}H_{12}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 2-Benzoyl-fluorenon in alkoh. Lösung mit dem vierfachen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin (FORTNER, *M.* **23**, 926). — Gelbe Nadeln. F: 228—230° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***9-Oxo-4-benzoyl-fluoren, 4-Benzoyl-fluorenon*** $C_{20}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Diphensäureanhydrid (Syst. No. 2483), Benzol und Aluminiumchlorid in geringer Ausbeute neben Fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300) (GÖTZ, *M.* **23**, 30). — *Darst.* Man löst das Chlorid der Fluorenon-carbonsäure-(4) in siedendem Benzol, trägt allmählich $AlCl_3$ ein und erhitzt noch eine halbe Stunde bis zum Sieden (G.). — Bernsteingelbe Prismen (aus Alkohol). F: 95°. Kp: über 400°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam in wäßr. alkoh. Lösung oder mit Zinkstaub in essigsaurer oder ammoniakalisch alkoh. Lösung 9-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren (Bd. VI, S. 1050); bei Anwendung geringerer Mengen Natriumamalgam erhält man neben dieser Verbindung in kleiner Menge die Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$ (9-Oxo-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren oder 9-Oxy-4-benzoyl-fluoren) (Syst. No. 757). Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht 4-Benzyl-fluoren (Bd. V, S. 722).

Monoxim $C_{20}H_{13}O_2N = C_{20}H_{12}O:N\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung von 4-Benzoyl-fluorenon mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (GÖTZ, *M.* **23**, 35). — Weiße Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 146°.

Acetat des Monoxims $C_{22}H_{15}O_3N = C_{20}H_{12}O:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Monoxims des 4-Benzoyl-fluorenons mit Eisessig bis zur Lösung (GÖTZ, *M.* **23**, 35). — Glänzende Kryställchen. F: 130° (Zers.).

Dioxim $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_{20}H_{12}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des 4-Benzoyl-fluorenons mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (GÖTZ, *M.* **23**, 34). — Weiße Krystalle. F: 215°.

3. ***1.4-Dioxo-dinaphthyl-(2.2')-dihydrid-(1.4), 1.4-Dioxo-2-[naphthyl-(2)]-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-[Naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4)*** $C_{20}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei raschem Eintragen einer kochenden, eisessigsauren Lösung von 3 Tln. CrO_3 in eine kochende Lösung von 1 Tl. ββ-Dinaphthyl (Bd. V, S. 727) in 150 Tln. Eisessig; man fällt durch viel Wasser (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 657). — Orangegelbe Nädelchen (aus Essigester). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge an der Luft entsteht 3-Oxy-2-[naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit Zinnchlorür erhält man 1.4-Dioxy-dinaphthyl-(2.2'). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht zuerst auch 1.4-Dioxy-dinaphthyl-(2.2') und schließlich β.β-Dinaphthyl.

4. ***Acenaphthanthrachinon*** $C_{20}H_{12}O_2$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-[2-Carboxy-benzoyl]-acenaphthen (Acenaphthoylbenzoesäure) (Syst. No. 1303) und PCl_5 bei 200° (GRAEBE, PERUTZ, *A.* **327**, 102). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 215—220°. Löslich in Chloroform.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O_2$.

1. ***10-Oxo-9-benzoyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Benzoyl-anthron*** $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}{\frac{CH(CO\cdot C_6H_5)}{CO}}{>}C_6H_4$.

10-Oxo-9-[α-imino-benzyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α-Imino-benzyl]-anthron bezw. **10-Oxo-9-[α-amino-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α-Amino-benzal]-anthron** $C_{21}H_{15}ON = C_6H_4{<}{\frac{CH[C(:NH)\cdot C_6H_5]}{CO}}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4{<}{\frac{C[:C(NH_2)\cdot C_6H_5]}{CO}}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von ms-[α-Brom-benzal]-anthron (S. 539) in Benzol mit NH_3 (BACH, *B.* **23**, 2529). — Orangegelber amorpher Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). F: 150—152°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellvioletter Farbe.

2. ***9-Oxo-4-p-toluyl-fluoren, 4-p-Toluyl-fluorenon*** $C_{21}H_{14}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}{>}CO$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Diphensäureanhydrid (Syst. No. 2483) in Toluol (PICK, *M.* **25**, 980). Aus Fluorenon-carbonsäure-(4)-chlorid, Toluol und Aluminiumchlorid (P.). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 128°. Sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig und Äther. — Geht bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom in 4-p-Xylyl-fluoren über.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.β.δ-triphenyl-β-butylen, a-Phenyl-a.β-dibenzoyl-äthylen, Anhydroacetophenonbenzil, a.β-Dibenzoyl-styrol*** $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)$: $CH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) ***cis-Form, a.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129°*** $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 707. — *B.* Beim Erwärmen von Acetophenon mit Benzil in Gegenwart von konz. wäßr. Kalilauge (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 35; *B.* **18**, 188) oder mit alkoh., wenig Wasser enthaltender Kalilauge (J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 673; J., WOOD, *Soc.* **87**, 708). Aus Acetophenon und Benzil in Gegenwart alkoh. Natriumhydroxydlösung unterhalb 40°, neben β.γ-Diphenyl-a.δ-dibenzoyl-a.γ-butadien (WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 196; vgl. J., MICHIE, *Soc.* **79**, 1013; J., WOOD, *Soc.* **87**, 708). — *Darst.* Man löst 70 g Acetophenon und 105 g Benzil in möglichst wenig heißem Alkohol, kühlt ab, gießt die Lösung von 20 g KOH in 300 g Alkohol und 30 g H_2O hinzu und erwärmt gelinde im Wasserbade, bis alles Benzil gelöst ist; beim Abkühlen der Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden (J., KL., *Soc.* **57**, 673). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus $CHCl_3$ + CS_2). Rhombisch bipyramidal (TUTTON, *Soc.* **57**, 715; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 320). F: 129° (J., MILLER, *Soc.* **47**, 35; *B.* **18**, 188; J., KL., *Soc.* **57**, 674), 128—130° (WI., L.). Sehr wenig löslich in Äther und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol (J., MILLER, *Soc.* **47**, 35; *B.* **18**, 188). Molekularrefraktion und Molekulardispersion: SMEDLEY, *Soc.* **95**, 220. — a.β-Dibenzoyl-styrol wandelt sich bei 310° in das isomere Triphenylcrotonlacton $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C - CH \\ OC - O \end{matrix}{>}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2472) um; bei der Destillation zerfällt dieses weiter in CO und eine Verbindung $C_{21}H_{16}O$ (S. 836) (J., KL., *Soc.* **57**, 678, 685). Beim Kochen von a.β-Dibenzoyl-styrol mit rauchender Jodwasserstoffsäure erfolgt Reduktion zu 2.3.5-Triphenyl-furan (J., BURTON, *Soc.* **51**, 430; J., KL., *B.* **21**, 2933; *Soc.* **57**, 674). Beim Stehen von a.β-Dibenzoyl-styrol mit einer konz. Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol bildet sich 4-Chlor-2.3.5-triphenyl-furan (J., B., *Soc.* **51**, 430; *B.* **21**, 2934; J., KL., *Soc.* **57**, 674). a.β-Dibenzoyl-styrol nimmt in Chloroformlösung in der Kälte Brom auf; es entstehen große rötliche Krystalle, die beim Stehen an der Luft einen Teil des Broms verlieren und beim Kochen mit Alkohol a.β-Dibenzoyl-styrol regenerieren (J., MILLER, *Soc.* **47**, 36; *B.* **18**, 189; J., KL., *Soc.* **57**, 711). In Gegenwart von Feuchtigkeit liefert Brom Tribromtriphenylfuran (Syst. No. 2376) (J., KL., *Soc.* **57**, 713). Bei gelindem Erwärmen von a.β-Dibenzoyl-styrol mit überschüssiger konz. Salpetersäure entsteht ein Nitro-a.β-dibenzoyl-styrol (S. 836) (J., KL., *Soc.* **57**, 676). a.β-Dibenzoyl-styrol verbindet sich mit Ammoniak in alkoh. Lösung zu einem Monoimid (S. 836) (J., KL., *Soc.* **57**, 691; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1140). Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° Benzoesäure und eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON$ (S. 836) (J., KL.,

Soc. **57**, 672, 710). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazin in Eisessig auf 100° 3.4.6-Triphenyl-pyridazin (Syst. No. 3493) und 3.4.6-Triphenyl-pyridazindihydrid (Syst. No. 3492) (J., WOOD, *Soc.* **87**, 708). Bildet mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4-Acetoxy-2.3.5-triphenyl-furan (Syst. No. 2394) (THIELE, *B.* **31**, 1248). Mit Methylamin in alkoh. Lösung entsteht 5-Oxo-1-methyl-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3192) in zwei krystallographisch verschiedenen Modifikationen (J., KL., *Soc.* **57**, 698). Mit Äthylamin erhält man 5-Oxo-1-äthyl-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (J., KL., *Soc.* **57**, 703). Analog reagieren Propylamin (J., KL., *Soc.* **57**, 706), Isoamylamin (SMEDLEY, *Soc.* **95**, 220) und Allylamin (J., KL., *Soc.* **57**, 707). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° bilden sich eine Verbindung $(C_{28}H_{22}N_2)_x$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947), das Monophenylhydrazon des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols[1]) (Syst. No. 1975) und 1.4.5-Triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3488) (J., KL., *Soc.* **57**, 708; vgl. J., HUNTLY, *Soc.* **53**, 184; *B.* **21**, 551; KL., *A.* **269**, 108; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1143, 1148). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in siedendem Eisessig entstehen die Verbindung $(C_{28}H_{22}N_2)_x$ und das Acetylderivat des Bisphenylhydrazons des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols (Syst. No. 2009) (KL., *A.* **269**, 116, 127).

Verbindung $C_{15}H_{11}ON$. *B.* Beim Erhitzen des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols vom Schmelzpunkt 129° mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 710). — Krystalle (aus Petroläther oder Methylalkohol). F: 73—75°.

Verbindung $C_{21}H_{16}O$[2]). *B.* Bei der Destillation des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols vom Schmelzpunkt 129° oder von Triphenylcrotonlacton $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-CH\\ \quad\;\; CO-O\end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2472) im Vakuum (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 685). — Gelblichgrüne Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (TUTTON, *Soc.* **57**, 745; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 134). F: 92—93° (J., K.). — Liefert mit Alkohol und Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$ (Bd. V, S. 723) (J., K.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (J., K.).

$\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrol-monoimid $C_{22}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$[3]). *B.* Beim Vermischen einer heißen, alkoh. Lösung des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols vom Schmelzpunkt 129° mit überschüssigem, konz. alkoh. Ammoniak (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 691). — Tafeln. Rhombisch bipyramidal (TUTTON, *Soc.* **57**, 719; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 321). Schmilzt bei 180°, dabei in das isomere 5-Oxo-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3192) übergehend (J., K.). Gibt in der Kälte durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Dibenzamid, Benzamid und $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrol (F: 129°), durch Reduktion mit Zink in Eisessig 2.3.5-Triphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093) (J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1138). Liefert beim Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, verd. Schwefelsäure oder Alkohol 5-Oxo-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (J., K.).

Verbindung $C_{22}H_{17}ONBr_2$. *B.* Aus $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrol-monoimid (s. o.) mit Brom in Chloroformlösung (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 693). — Gelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter starker Zersetzung bei 199°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali resultiert 5-Oxo-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5).

Nitro-$\alpha.\beta$-dibenzoyl-styrol $C_{22}H_{15}O_4N = C_{22}H_{15}O_2\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols vom Schmelzpunkt 129° mit konz. Salpetersäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 676). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2.3.5-Triphenyl-furan mit konz. Salpetersäure (J., K., *Soc.* **57**, 675). — Dünne Tafeln (aus Alkohol). F: 155°.

b) ***trans-Form, $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 197—198°, Isodibenzoylstyrol*** $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{array}{c}C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5\\ \ddot{}\\ HC\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$[4]). Zur Konstitution vgl. JAPP, TINGLE, *Soc.* **71**, 1142. Zur Konfiguration vgl. JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 707. — *B.* In geringer Menge

[1]) Diese Verbindung wird von OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*G.* **44** II, 91) als 1.3.4- oder 1.3.5-Triphenyl-5-benzoyl-pyrazolin aufgefaßt.

[2]) Diese Verbindung könnte mit β-Phenyl-chalkon (S. 531) identisch sein. (Redaktion dieses Handbuches.)

[3]) Die Verbindung ist nach der 2. Formel konstituiert, wie OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*G.* **44** II, 87) nachweisen.

[4]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beschreiben OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO (*G.* **44** II, 85) und O.-M. (*G.* **45** II, 138) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 123—124°, die sie für die trans-Form des $\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrols halten; das oben behandelte „Dibenzoylstyrol vom Schmelzpunkt 197—198°" halten sie für ein Polymerisationsprodukt des Dibenzoylstyrols.

neben α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° beim Erwärmen eines Gemisches von Acetophenon und Benzil mit alkoh. Kalilauge (J., WOOD, *Soc.* **87**, 708; SMEDLEY, *Soc.* **95**, 220). In geringer Menge, neben Triphenylcrotonlacton beim Erhitzen von α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° auf 310° (J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 678). Entsteht in größerer Menge neben 5-Oxo-1-propyl-2.4.4-triphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 3192) beim Erhitzen von α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° mit überschüssigem, alkoh. Propylamin auf 100° (J., K., *Soc.* **57**, 706). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (J., K.). Wenig löslich in heißem Alkohol (J., K.). — Reagiert nicht mit Hydrazin (J., WOOD, *Soc.* **87**, 710). Die Lösung von wenig Isodibenzoylstyrol in konz. Schwefelsäure ist gelblichgrün und wird später rot (J., K.).

2. ***1.3-Dioxo-2-phenyl-2-benzyl-hydrinden, 2-Phenyl-2-benzyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-phenyl-β-benzyl-hydrinden*** $C_{22}H_{16}O_2$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes des 2-Phenyl-indandions-(1.3) mit Benzylchlorid (BRAUN, *B.* **28**, 1392). — Krystalle. F: 105—106°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$.

1. ***1.3-Dioxo-5-methyl-2-phenyl-2-benzyl-hydrinden, 5-Methyl-2-phenyl-2-benzyl-indandion-(1.3)*** $C_{23}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5-Methyl-2-phenyl-indandions-(1.3) und Benzylchlorid (BLANK, *B.* **29**, 2378). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120—121°.

2. ***1.3-Dioxo-2-o-tolyl-2-benzyl-hydrinden, 2-o-Tolyl-2-benzyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-o-tolyl-β-benzyl-hydrinden*** $C_{23}H_{18}O_2$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{C_6H_4\cdot CH_3}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-o-Tolyl-indandions-(1.3) mit Benzylchlorid (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821). — Gelbe Krystalle. F: 179°.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{12}O_2$.

1. ***Isophthalacon*** $C_{21}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isophthalacen (Bd. V, S. 729) durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in Essigsäure (ERRERA, *G.* **38** II, 597). Neben anderen Produkten durch Erhitzen des Produktes, das bei der Einw. von schmelzendem Kali auf Phthalaconcarbonsäure (Syst. No. 1328) bei 250° entsteht, mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (E.). — Goldgelbe Nadeln (aus Anilin). F: 355—356° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure; 1 Liter siedende Essigsäure löst etwa 1 g. Leichter löslich in Benzol, Xylol, sehr leicht in siedendem Anilin.

[Formel: CH_3; OC, CO]

2. ***Phthalacon*** $C_{21}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Phthalacen (Bd. V, S. 729) mit 3—4,5 g fein gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ in essigsaurer Lösung (ERRERA, *G.* **37** II, 627). In geringer Menge bei der trocknen Destillation von Phthalaconcarbonsäure mit Zinkpulver (E.). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol, siedendem Xylol oder Essigsäure). F: 257—259°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien.

[Formel: CH_3; OC, OC]

2. 1.4-Dioxo-2-benzhydryl-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Benzhydryl-naphthochinon-(1.4) $C_{23}H_{16}O_2$ = $C_6H_4{<}^{CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)_2}_{CO\cdot CH}$. *B.* Aus α-Naphthochinon

und Benzhydrol bei mehrstündigem Erwärmen in Eisessiglösung in Gegenwart von etwas verd. Schwefelsäure (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351; M., KLOPFER, *B.* **32**, 2149). — Citronengelbe nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 185° (M.; M., K.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Äther, Benzol, Petroläther und Essigester (M., K.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$.

1. ***γ.ζ-Dioxo-α.ε.ζ-triphenyl-α.δ-hexadien, α-Benzyliden-α'-desyliden-aceton, α-Benzal-α'-desyliden-aceton*** $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* 5 g Benzil, 4 g Benzalaceton, 0,25 g KOH und 60 ccm absol. Alkohol werden 12 Tage stehen gelassen (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1026). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — Lagert sich beim Erhitzen oder bei Einw. von alkoh. Salzsäure oder alkoh. Ammoniak in Benzalanhydroacetonbenzil $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot (HO)C - C(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot CH:C \text{———} CO \end{array} > CH$ (Syst. No. 759) um.

2. ***1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol*** $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Terephthalaldehyd, Acetophenon und alkoh. Kalilauge, neben 4-[β-Benzoylvinyl]-benzaldehyd (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 971). Beim Erhitzen von 1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-äthyl]-benzol $C_6H_4(CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ auf 160—170° (v. L.). — Sechsseitige, gelbe Tafeln (aus Chloroform oder Eisessig). F: 200—201°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt mit Phenylhydrazin die Verbindung $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \text{———} C_6H_4 \text{———} CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ N \text{———} N \cdot C_6H_5 \quad\quad C_6H_5 \cdot N \text{———} N \end{array}$ (Syst. No. 4031).

3. ***1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5)*** bezw. ***1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot HC - CH(C_6H_5) \\ OC \text{———} CO \end{array} > C:CH \cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - CH(C_6H_5) \\ HO \cdot C \text{———} CO \end{array} > C:CH \cdot C_6H_5$.

a) Niedriger schmelzende Form. *B.* Aus dem Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-ons-(4) (Syst. No. 759) nach längerem Stehen mit überschüssiger 5%iger alkoh. Kalilauge (GRAY, *Soc.* **95**, 2144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Wird aus seiner alkal. Lösung durch CO_2 gefällt. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelbraun. — Aus der Lösung in konz. alkoh. Salzsäure scheidet sich die stereoisomere Form ab. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 erhält man hauptsächlich das bei 175—176° schmelzende Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-ons-(4) (Syst. No. 759) und daneben geringe Mengen des bei ca. 152° schmelzenden stereoisomeren Acetats. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 152° schmelzende Acetat.

b) Höher schmelzende Form. *B.* Durch Lösen der stereoisomeren Form in konz. alkoh. Salzsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2141, 2145). Bei der Kondensation von 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) (S. 817) mit Benzaldehyd durch alkoh. Kalilauge (GRAY, *Soc.* **95**, 2145). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. — Liefert beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 das bei 175—176° schmelzende Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-ons-(4) (Syst. No. 759), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das bei 152° schmelzende Acetat.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$.

1. ***1.4-Bis-[β-benzoyl-propenyl]-benzol*** $C_{26}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Terephthalaldehyd, Äthyl-phenyl-keton und alkoh. Kalilauge (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 974). Aus 1.4-Bis-[α-chlor-β-benzoyl-propyl]-benzol $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl]_2C_6H_4$ beim Erhitzen im Vakuum bis nahe zum Zersetzungspunkt (v. L.). — Farblose, sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). F: 162°.

2. ***1.4-Bis-[β-p-toluyl-vinyl]-benzol*** $C_{26}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Terephthalaldehyd, Methyl-p-tolyl-keton in alkoh. Kalilauge (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 976). Aus 1.4-Bis-[α-chlor-β-p-toluyl-äthyl]-benzol $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl)_2C_6H_4$ beim Erhitzen im Vakuum auf 170° (v. L.). — Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 236—238°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

3. ***2.3.4-Triphenyl-1-äthylon-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_{26}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot HC < \begin{array}{l} CO \text{———————} CH \\ CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \end{array} > C \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Zu einer Lösung von 5,3 g Desoxybenzoin in wenig Alkohol gießt man die Lösung von 0,7 g Natrium in 7 g Alkohol, fügt unter Kühlung 5 g ω-Benzyliden-acetylaceton hinzu und läßt einige Tage stehen (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 90). — F: 221°. Fast unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

5. **Bis-cinnamylcampher(?)** $C_{38}H_{46}O_2$, s. nebenstehende Formel. Über zwei stereoisomere (?) Verbindungen, denen vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. S. 464.

$$\left[\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{———}C(CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)- \end{array}\right]_2 \quad (?)$$

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{12}O_2$.

1. ***Picenchinon*** $C_{22}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ (Bd. V, S. 735) mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* **13**, 1836). Man trägt innerhalb 8—10 Stdn. die warme, eisessigsaure Lösung von 35—40 g CrO_3 in ein kochendes Gemisch aus 30 g feingepulvertem Picen und 2 Liter Eisessig ein und filtriert siedend heiß; das auskrystallisierte Picenchinon wird mit verd. Sodalösung bei 50° extrahiert und dann wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisiert (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 64). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung in roten Nadeln und Blättchen (BU.; BA., CH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig (BU.), ziemlich schwer auch in heißem Alkohol (BA., CH.). — Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (BA., CH.). Beim Destillieren über Natronkalk entstehen Picen und $\beta.\beta$-Dinaphthyl (BA., CH.). Beim Glühen mit PbO im Vakuum entstehen Picylenketon $C_{21}H_{12}O$, Picen und Picenhydrid (?) $C_{22}H_{28}$ (?) (Bd. V, S. 654) (BA., CH.). Beim Schmelzen mit Kali bei ca. 280° bildet sich Picylenketon und dann Picensäure $C_{21}H_{14}O_2$ (BA., CH.).

2. ***9.10-Phthalyl-phenanthren***, „Phenanthroanthrachinon" $C_{22}H_{12}O_2$ = $C_{14}H_8{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 9-[o-Carboxy-benzoyl]-phenanthren $C_{14}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1305) und Phosphorsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 194328; *C.* **1908** I, 1223). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. Löst sich in Eisessig gelb, in konz. Schwefelsäure violettblau, beim Erhitzen braun.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_2$.

1. ***1.8-Dibenzoyl-naphthalin, peri-Dibenzoyl-naphthalin*** $C_{24}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen durch Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig (BESCHKE, *A.* **369**, 201). — Lanzettförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189—190°.

2. ***Crackenchinon*** $C_{24}H_{16}O_2$. *B.* Aus Cracken $C_{24}H_{18}$ (Bd. V, S. 738) mit Chromsäure und Eisessig (KLAUDY, FINK. *M.* **21**, 131). — Rote Kryställchen. F: 208°. Ziemlich löslich in Eisessig, löslich in konz. Salpetersäure. Gibt mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat die Farbenreaktion der ringförmigen Orthodiketone.

3. 1-Triphenylmethyl-cyclohexadien-(1.5)-dion-(3.4), 1-Trityl-cyclohexadien-(1.5)-dion-(3.4), 4-Triphenylmethyl-benzochinon-(1.2), 4-Tritylbenzochinon-(1.2) $C_{25}H_{18}O_2 = OC{<}^{CH:CH}_{CO\cdot CH}{>}C\cdot C(C_6H_5)_3$.

B. Aus 1 g 4-Trityl-brenzcatechin in warmem Alkohol mit einigen Tropfen Salpetersäure (D: 1,5) (ZINCKE, WUGK, *A.* **363**, 300). — Mattrote, grünlich glänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und Eisessig.

6-Chlor-4-trityl-benzochinon-(1.2) $C_{25}H_{17}O_2Cl = O:C_6H_2Cl[C(C_6H_5)_3]:O$. *B.* Aus 2 g Triphenyl-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-methan in 10 ccm Eisessig bei 40° mit 1 ccm Salpetersäure (D: 1,5) (Z., W., *A.* **363**, 297). — Hellrote goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 229°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform.

6-Brom-4-trityl-benzochinon-(1.2) $C_{25}H_{17}O_2Br = O:C_6H_2Br[C(C_6H_5)_3]:O$. *B.* Aus 2 g Triphenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-methan in 10 ccm Eisessig von 40° mit 1 ccm Salpetersäure (D: 1,5) (Z., W., *A.* **363**, 296). — Rote, goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol und Eisessig. — Liefert mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure Triphenyl-[5-brom-3.4-dioxy-phenyl]-methan.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***a.δ-Dioxo-a.β-diphenyl-δ-[naphthyl-(1)]-butan, Desyl-a-naphthoyl-methan, ω-Desyl-a-acetonaphthon*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Methyl-α-naphthyl-keton mit Benzoin in Gegenwart von Cyankalium in wäßr.-alkoh. Lösung oder beim Zusammenschmelzen der Komponenten mit etwas Ätzkali bei 150° (SMITH, *Am.* **22**, 250). — Weiße Nadeln (aus siedendem Benzol durch Petroläther). F: 151°. Löslich in 3,5 Tln. siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. — Beim Erhitzen mit P_2S_5 entsteht ein bei 93° schmelzendes Thiophenderivat.

2. ***α.δ-Dioxo-α.β-diphenyl-δ-[naphthyl-(2)]-butan, Desyl-β-naphthoyl-methan, ω-Desyl-β-acetonaphthon*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-keton und Benzoin in alkoh.-wäßr. Lösung bei Gegenwart von KCN (SMITH, *Am.* **22**, 253). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 155°.

5. α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-[phenyl-naphthyl-(1)-methyl]-butan, α-[Phenyl-naphthyl-(1)-methyl]-α-benzoyl-aceton $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$.

Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-carbinol und Benzoylaceton (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292). — F: 185—185,5°.

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. 2.2′-Dioxo-diacenaphthyl-(1.1′), α.δ-Dioxo-α.β; γ.δ-di-peri-naphthylen-butan, „Biacenaphthylidendion-dihydrid" $C_{24}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formel.

OC—CH—HC—CO

1.1′-Dibrom-2.2′-dioxo-diacenaphthyl-(1.1′), „Biacenaphthylidendion-dibromid" $C_{24}H_{12}O_2Br_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CBr}\cdot{}^{OC}_{BrC}\rangle C_{10}H_6$. *B.* Aus „Biacenaphthylidendion" (S. 843) und Brom in Chloroform (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 19). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 237°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Ligroin, unlöslich in Alkohol.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_2$.

1. ***2.2′-Dibenzoyl-diphenyl*** $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Brom-benzophenon mit Kupferpulver auf 360° (WERNER, GROB, *B.* **37**, 2899). Bei der Oxydation der beiden 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-phenanthren-dihydride-(9.10) (Bd. VI, S. 1062) durch CrO_3 in siedendem Eisessig (W., G.). Aus 9.10-Diphenyl-phenanthren durch CrO_3 in siedendem Eisessig (W., G.). — Prismen (aus Alkohol). F: 165—167°. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht 9.10-Diphenyl-phenanthren.

4.6.4′.6′-Tetranitro-2.2′-dibenzoyl-diphenyl $C_{26}H_{14}O_{10}N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt in die auf 150° erwärmte Nitrobenzollösung des 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenons Kupferpulver ein und erhitzt 2 Stdn. auf 200° (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 361). — Braune Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 186°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

2. ***4.4′-Dibenzoyl-diphenyl*** $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben 4-Benzoyl-diphenyl beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl und Benzoylchlorid mit $AlCl_3$; das gleichzeitig gebildete Benzoyldiphenyl wird durch wenig heißen Alkohol entfernt und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisiert (WOLF, *B.* **14**, 2031). Beim Erhitzen von 4-Jod-benzophenon mit Kupfer auf 250° (ULLMANN, G. M. MEYER, *A.* **332**, 79). — Blättchen (aus siedendem Benzol). F: 218° (W.; U., M.). Schwer löslich in Äther, Ligroin und Alkohol in der Kälte, leichter beim Erwärmen, leicht in siedendem Benzol und heißem Eisessig (U., M.). — Wird von Jodwasserstoff und Phosphor bei 160—180° in 4.4′-Dibenzyl-diphenyl (Bd. V, S. 741) übergeführt (W.). Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350° eine bei 212° schmelzende Säure (W.).

3. 2.4′-Dibenzoyl-diphenylmethan $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$.

B. Aus Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′)-dichlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid bei 100° (LIMPRICHT, *A.* **309**, 120). — Gelbe Nadeln. F: 234°. Die Lösung in verd. Alkohol färbt sich mit Natronlauge rot.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{22}O_2$.

1. *a.δ-Dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, a.β-Diphenyl-a.β-dibenzoyl-äthan, Didesyl* (früher als „Hydrooxylepiden" bezeichnet) $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) ***Hochschmelzendes a.δ-Dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, Didesyl*** $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 855; *G.* **19**, 273. — *B.* Neben Tetraphenylfuran (Lepiden) beim Kochen von Isodibenzoylstilben (F: 232°) mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 409; *B.* **8**, 696). Dieselben Produkte entstehen bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine heiße alkoh. Lösung von Dibenzoylstilben (F: 220°), die man durch Zusatz von Essigsäure neutral hält (Z.). Didesyl entsteht ferner aus Natriumdesoxybenzoin und Brommalonester in Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1356). Aus Desoxybenzoin, ms-Brom-desoxybenzoin und Natriumäthylat in Alkohol, neben Isodidesyl (KN.). Neben viel Isodidesyl bei der Einw. von Jod auf Natriumdesoxybenzoin in alkoh.-äther. Lösung (KN.). — Nadeln (aus Benzol). Krystallographisches: NEGRI, *G.* **19**, 268. F: 251° (Z.), 254—255° (KN.; M., A.). Löslich in 112 Tln. kochender Essigsäure; unlöslich in Alkohol und Äther (Z.). Wird bei 2-stdg. Kochen mit viel Alkohol löslich und schmilzt dann bei 260—261° (FEHRLIN, *B.* **22**, 553; M., A.). Unlöslich in Säuren und Alkalien (KN.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung von Benzaldehyd und Desoxybenzoin (KN.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° Tetraphenylfuran (M., A.). Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 150° Tetraphenylpyrrol (GARRETT, *B.* **21**, 3107; M., A.). Didesyl wird von Hydroxylamin (KN., *B.* **21**, 1361) und von Phenylhydrazin (KLINGEMANN, *A.* **269**, 129; SMITH, *A.* **289**, 327) nicht verändert. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, in Braun umschlagende Färbung (F.; M., A.).

b) ***Niedrigschmelzendes a.δ-Dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, Isodidesyl*** $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in der 10-fachen Menge absol. Alkohols mit 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin, Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Vol. Äther und Zutröpfeln einer äther. Lösung von 1 At.-Gew. Jod; daneben entsteht Didesyl (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1358). Entsteht auch neben Didesyl aus Desoxybenzoin, Natriumäthylat und ms-Brom-desoxybenzoin (KN.). — Säulen (aus Alkohol). F: 160—161° (KN.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (KN.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung von Benzaldehyd und Desoxybenzoin (KN.). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 150° Tetraphenylpyrrol (GARRETT, *B.* **21**, 3107). Gibt mit konz. Salzsäure bei 130—140° Tetraphenylfuran (MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 855; *G.* **19**, 269). Bildet mit Hydroxylamin eine Verbindung $C_{56}H_{47}O_4N_3$ (s. u.) (KN.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (KLINGEMANN, *A.* **269**, 129). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, in Braun umschlagende Färbung (FEHRLIN, *B.* **22**, 553; M., A.).

Verbindung $C_{56}H_{47}O_4N_3$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Isodidesyl mit 3—4 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Mol.-Gew. Kalilauge und Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1360). — Amorph. F: 110—120°. Äußerst löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

c) ***Derivate von a.δ-Dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch zur hochschmelzenden oder zur niedrigschmelzenden Form gehören.***

x.x-Dichlor-[a.δ-dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan] $C_{28}H_{20}O_2Cl_2$ (früher als „Hydrodichloroxylepiden" bezeichnet). *B.* Entsteht neben Dichlortetraphenylfuran (F: 166°) bei längerem Kochen von Isodichlordibenzoylstilben (F: 230°) mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. **7**, 194; *J.* **1875**, 413; *B.* **8**, 696). Leichter gewinnt man diese Verbindung beim Kochen von 1 Tl. Dichlordibenzoylstilben (F: 202°) mit 20 Tln. Alkohol und Natriumamalgam unter beständigem Zusatz von Essigsäure (Z., Ж. **7**, 195; *J.* **1875**, 413). — Flache Nadeln (aus Essigsäure). F: 261°. Vollkommen unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in 205 Tln. kochender Essigsäure.

x.x-Dibrom-[a.δ-dioxo-a.β.γ.δ-tetraphenyl-butan] $C_{28}H_{20}O_2Br_2$ (früher als „Hydrodibromoxylepiden" bezeichnet). *B.* Entsteht neben Dibromtetraphenylfuran beim Behandeln von Dibromdibenzoylstilben (F: 222°) oder Isodibromdibenzoylstilben (F: 239°) mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. **7**, 330; *B.* **8**, 1681; *J.* **1876**, 425). — Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; löslich in 172 Tln. kochender Essigsäure.

2. *2.2'-Diphenacetyl-diphenyl, o.o-Didesoxybenzoin* $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) in heißem Eisessig mit 10%iger wäßr. Chromsäurelösung (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 307). — Blättchen (aus Eisessig). F: 139—140°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Säure oder Alkali 9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-phenanthren-dihydrid-(9.10).

Dioxim $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_{28}H_{22}(:N\cdot OH)_2$. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 108—111°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol (Z., T., *A.* **363**, 308).

2.2′-Bis-[α-chlor-phenacetyl]-diphenyl $C_{28}H_{20}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.2′-Diphenacetyl-diphenyl mit $PCl_5 + POCl_3$ (Z., T., *A.* **363**, 310). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 196—200° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig.

2.2′-Bis-[α-brom-phenacetyl]-diphenyl $C_{28}H_{20}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.2′-Diphenacetyl-diphenyl in essigsaurer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Brom (Z., T., *A.* **363**, 309). — Weiße Blättchen. F: 195° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Benzin, leicht in Äther und Chloroform.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{29}H_{24}O_2$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan, α.γ-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Didesylmethan*** $C_{29}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Desoxybenzoin in Alkohol wird mit 1 Mol.-Gew. 40%iger Formaldehydlösung und 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge versetzt und stehen gelassen (J. WISLICENUS, CARPENTER, *A.* **302**, 223). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (HENDERSON, *A.* **302**, 223). F: 145,5—146,5°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ nicht. — Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub entsteht 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(2.3) vom Schmelzpunkt 138°; mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol entsteht daneben in sehr geringer Menge 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(2.3) vom Schmelzpunkt 239° bis 240°. Durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150° entsteht 2.3.5.6-Tetraphenyl-pyridin.

2. ***α.ε-Dioxo-α.β.γ.ε-tetraphenyl-pentan, α.β-Diphenyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Phenyl-phenacyl-desyl-methan, Benzal-acetophenon-desoxybenzoin*** $C_{29}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben einer in Wasser löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 152—154° beim Eintragen von 1 g 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid in eine mit 0,6 g Desoxybenzoin versetzte Lösung von 0,2 g Natrium in 2,5 g Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 49). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Benzalacetophenon in eine mit 10 g Desoxybenzoin versetzte Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol (K., S.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (K., S.). Leicht löslich in warmem Alkohol, sonst schwer löslich (K., S.). — Läßt sich mit Zinkstaub in Eisessig zu 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentandiol-(1.2) reduzieren (AUERBACH, *B.* **36**, 934). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung bei 140° 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin (K., S.).

Monoxim $C_{29}H_{25}O_2N = C_{29}H_{24}O:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Diketon und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 51). — F: 212°. Unlöslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol. — Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Suspension entsteht 2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin.

3. ***α-Phenyl-α-benzoyl-α-[2-benzoyl-phenyl]-propan, ms-Äthyl-ms-[2-benzoyl-phenyl]-desoxybenzoin, α-Phenyl-α-[2-benzoyl-phenyl]-butyrophenon*** $C_{29}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Äthyl-1.2.3-triphenyl-inden (Bd. V, S. 751) in kalter Essigsäure mit CrO_3 (KOHLER, *Am.* **40**, 228). — Tafeln (aus Aceton). F: 180°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwer in Alkohol, Äther. — Wird durch überschüssiges CrO_3 in heißem Eisessig zu o-Benzoyl-benzoesäure und o-Dibenzoyl-benzol oxydiert.

4. ***2.4′-Ditoluyl-diphenylmethan*** $C_{29}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dichlorid der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) und Toluol mit Aluminiumchlorid bei 100° (LIMPRICHT, *A.* **309**, 121). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 162°. Gibt mit Alkali Rotfärbung.

6. α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-hexan, β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-butan

$C_{30}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Benzalacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig, neben viel Benzylacetophenon (HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 327). Bei der Reduktion des β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadiens (S. 847) mit Zinkstaub und Eisessig (J. WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 202). Aus Benzaldehyd und Zimtsäure im Sonnenlicht (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 388). — Nadeln (aus Benzol

oder Xylol). F: 266—267° (J. W., L.), 270° (HA., HÜ.; B.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (HA., HÜ.; J. W., L.). Unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Ligroin; löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig (B.). Löslich in 900 Tln. heißem Benzol (J. W., L.).

7. **γ.ϑ-Dioxo-α.ε.ζ.κ-tetraphenyl-decan** $C_{34}H_{34}O_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)—]_2$. *B.* Bei der Reduktion von α-Benzyl-α'-benzal-aceton, neben α.α'-Dibenzylaceton (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°.

17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. **α.δ-Dioxo-α.β;γ.δ-di-[peri-naphthylen]-β-butylen, Dioxo-diacenaphthenyliden, „Biacenaphthylidendion"** $C_{24}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 35 g Acenaphthen mit 70 g $K_2Cr_2O_7$ + 300 ccm Eisessig; man gießt in verd. Schwefelsäure und kocht den Niederschlag längere Zeit mit 5%iger Natronlauge und dann mit Eisessig; das Ungelöste wird aus $CHCl_3$ umkrystallisiert (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 17). Entsteht auch bei 4-stdg. Erhitzen von 3 g Acenaphthenchinon mit 25 ccm 17%iger Jodwasserstoffsäure und 0,3 g rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 120°.(GR., GF.). Aus Acenaphthenchinon und Acenaphthenon, eventuell in Gegenwart von Kondensationsmitteln (z. B. Soda oder Essigsäureanhydrid + Natriumacetat) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 212858; *C.* **1909** II, 775). Beim Erwärmen von Bromacenaphthenon (S. 410) mit Alkalien (GR., JEQUIER, *A.* **290**, 201). — Krystallisiert und sublimiert in orangeroten Nadeln. F: 295° (korr.) (GR., GF.). Es lösen je 100 ccm: Benzol bei 19° 0,157 g, Eisessig bei 20° 0,032 g (GR., GF.). — Wird durch Kochen mit Natriumdichromat und Eisessig zu Naphthalsäureanhydrid oxydiert (GR., GF.). Läßt sich in fein verteiltem Zustande mit alkal. Hydrosulfitlösung zu einer violetten Küpe reduzieren (Ges. f. chem. Ind.). Nimmt direkt 1 Mol.-Gew. Brom auf (GR., GF.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Rot umschlägt (GR., GF.).

2. **α.δ-Dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-β-butylen, symm. Diphenyldibenzoyläthylen, α.α'-Dibenzoyl-stilben** $C_{28}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) ***Niedriger schmelzendes α.α'-Dibenzoyl-stilben, cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben*** (früher als „nadelförmiges Oxylepiden" bezeichnet) $C_{28}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl.: MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 664, 667; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1141; IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 954. Zur Konfiguration vgl. J., WOOD, *Soc.* **87**, 707. — *B.* Bei der Oxydation von Tetraphenylfuran (Lepiden) mit Salpetersäure und Eisessig (ZININ, *J. pr.* [1] **101**, 163; *J.* **1867**, 416). Beim Behandeln von Tetraphenylthiophen (Thionessal) mit Salzsäure und $KClO_3$ (BERLIN, *A.* **153**, 131). Beim Digerieren von Benzoin mit verd. Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 337; vgl. indessen Z., *Bull. de l'Acad. Imp. St. Pétersbourg* **26**, 29; *J.* **1880**, 613; KL., *A.* **269**, 115 Anm.). — Farblose Nadeln (aus heißem Benzol). F: 210—211° (J., KL., *Soc.* **57**, 688), 211° (SMEDLEY, *Soc.* **95**, 220), 214° (FLEISCHER, *A.* **144**, 195). Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser; 1 Tl. löst sich in der Hitze in 200 Tln. 94%igem Alkohol und in 22 Tln. Eisessig (Z., *J. pr.* [1] **101**, 164; *J.* **1867**, 417). Mol.-Refr. in Chloroform: SM. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner in Braun umschlagender Farbe (MAGN., ANG.). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht das stereoisomere Isodibenzoylstilben („oktaedrisches Oxylepiden") (F: 232°) (Z., Ж. **7**, 186; *B.* **8**, 695; *J.* **1875**, 409; vgl. J., KL., *Soc.* **57**, 667). cis-Dibenzoylstilben geht beim Erhitzen auf 340° in „Tetraphenylcrotonlacton" („tafelförmiges Oxylepiden") $\begin{matrix} (C_6H_5)_2C — C \cdot C_6H_5 \\ OC — O — C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ und in trans-α.α'-Dibenzoylstilben (S. 844) über (Z., Ж. **5**, 16; *B.* **5**, 1104; vgl. J., KL., *Soc.* **57**, 667; SCHROETER, *B.* **42**, 2347). Liefert bei der trocknen Destillation Triphenylbenzoyläthylen (S. 548) (vgl. J., KL., *Soc.* **57**, 669, 689). Wird von CrO_3 in Eisessig zu Phenyltribenzoyl-methan („Dioxylepiden") oxydiert (Z., Ж. **3**, 264; *B.* **4**, 973; *Z.* **1871**, 483; MEISENHEIMER, Priv.-Mitt.). Wird beim Behandeln mit Zink und Essigsäure zu Tetra-

phenylfuran reduziert (Z., *J.* **1867**, 417; *J. pr.* [1] **101**, 165), ebenso bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) bei 140° (BERLIN, *A.* **153**, 131) oder bei der Destillation mit Zinkstaub (DORN, *A.* **153**, 353). Behandelt man cis-Dibenzoylstilben in siedendem Alkohol mit Natriumamalgam und so viel Essigsäure, daß die Flüssigkeit neutral bleibt, so entstehen Tetraphenylfuran und Didesyl (F: ca. 251°) (S. 841) (Z., Ж. **7**, 189; *J.* **1875**, 410; vgl. MAGN., ANG., *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267). Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von cis-Dibenzoylstilben in siedendem Eisessig entsteht Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 222° (Z., Ж. **7**, 331; *J.* **1876**, 426). PCl_5 erzeugt ein bei 156° schmelzendes Dichlortetraphenylfuran (DORN, *A.* **153**, 355). Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 200° 5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{———}C\cdot C_6H_5\\ OC\text{—}NH\text{—}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3196) und das isomere Dibenzoylstilbenmonoimid (s. u.) (KL., LAYCOCK, *Soc.* **59**, 141; vgl. J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1141). cis-Dibenzoylstilben liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3.4.5.6-Tetraphenyl-pyridazin-dihydrid (J., WOOD, *Soc.* **87**, 710). — Gibt bei der Einw. von HCl auf die methylalkoholische Lösung neben Tetraphenylfuran eine Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ (s. bei Benzoin, Syst. No. 752) und eine Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ (s. bei Benzoin) (IR., MC NI., *Soc.* **93**, 957). Methylamin erzeugt 5-Oxo-1-methyl-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (KL., LAY., *Soc.* **59**, 141). Beim Erhitzen von cis-Dibenzoylstilben mit Benzoin und Wasser auf 150° werden Tetraphenylfuran und Benzil gebildet (LIM., SCHW., *B.* **4**, 338). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol erhält man N-Anilino-tetraphenylpyrrol (Syst. No. 3097) und eine Verbindung $C_{34}H_{28}ON_2$ (F: 201°) (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (KLINGEMANN, *A.* **269**, 111). Läßt man Phenylhydrazin in Eisessiglösung einwirken und macht dann mit Ammoniak alkalisch, so erhält man eine isomere Verbindung $C_{34}H_{28}ON_2$ (F: 196°) (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947); macht man dagegen die essigsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch, so erhält man 1.3.4.5-Tetraphenyl-dihydropyrazol $C_{27}H_{22}N_2$ (Syst. No. 3491) und eine hochschmelzende unlösliche Verbindung (KL.).

α.α-**Dibenzoyl-stilben-monoimid** $C_{28}H_{21}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot(C_6H_5)C:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$[1]. *B.* Aus cis-Dibenzoyl-stilben und alkoh. Ammoniak neben 5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrrol-dihydrid-(4.5) (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* **59**, 142). — Gelbe Prismen. F: 180—182°. — Wandelt sich bei 310° in 5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrroldihydrid-(4.5) um.

b) ***Höher schmelzendes α.α'-Dibenzoyl-stilben, trans-α.α'-Dibenzoyl-stilben, Isodibenzoylstilben*** (früher als „oktaedrisches Oxylepiden" bezeichnet) $C_{28}H_{20}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \|\\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl.: MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 667; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1142. Zur Konfiguration vgl. J., WOOD, *Soc.* **87**, 707. — *B.* In geringer Menge neben „Tetraphenylcrotonlacton" („tafelförmigem Oxylepiden") $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ OC\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}$ beim Erhitzen von cis-Dibenzoylstilben auf 340° (ZININ, Ж. **5**, 16; *B.* **5**, 1104). Entsteht in reichlicher Menge beim Kochen von cis-Dibenzoylstilben mit alkoh. Kali (Z., Ж. **7**, 186; *B.* **8**, 695; *J.* **1875**, 409). — Gelbliche mikroskopische Oktaeder. F: 232° (Z., Ж. **5**, 20; *B.* **5**, 1105). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in 76 Tln. siedender Essigsäure (Z., Ж. **5**, 20; *B.* **5**, 1105). Mol.-Refr. in Chloroform: SMEDLEY, *Soc.* **95**, 221. — trans-Dibenzoylstilben geht beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden völlig in „Tetraphenylcrotonlacton" über (Z., Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 409). Durch weitere Zersetzung dieser Verbindung entsteht bei der trocknen Destillation des trans-Dibenzoylstilbens Triphenyl-benzoyl-äthylen (S. 548) (vgl. J., KL., *Soc.* **57**, 669). Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht „Isodioxylepiden" $C_{28}H_{20}O_3$ (s. u.) (Z., Ж. **7**, 190; *B.* **8**, 696; *J.* **1875**, 410). Beim Kochen mit Zink und Essigsäure erhält man Tetraphenylfuran und Didesyl („Hydrooxylepiden", F: ca. 251°) (Z., Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 409; *B.* **8**, 696; vgl. MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 854; *G.* **19**, 267). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung entsteht nur wenig Didesyl (Z., Ж. **7**, 188; *J.* **1875**, 410; *B.* **8**, 696). Alkoh. Kalilösung ist ohne Wirkung auf trans-Dibenzoylstilben (Z., Ж. **5**, 20; *B.* **5**, 1104). Reagiert nicht mit Hydrazin (J., WOOD, *Soc.* **87**, 711).

Verbindung $C_{28}H_{20}O_3$ („Isodioxylepiden"). *B.* Beim Kochen von Isodibenzoylstilben (F: 232°) mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure (ZININ, Ж. **7**, 190; *B.* **8**, 696; *J.* **1875**, 410). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in 10 Tln. kochendem Alkohol, in 4 Tln. kochender Essigsäure. Löst sich in Äther schwerer als in Alkohol. — Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoh. Kali (Unterschied von „Dioxylepiden", d. i. Phenyl-tribenzoyl-methan).

[1]) Siehe die Anm. 3 auf S. 836.

c) *α.α'-Dibenzoylstilben-Derivate, deren sterische Zugehörigkeit nicht festgestellt ist.*

Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 202° $C_{28}H_{18}O_2Cl_2$ (früher als „nadelförmiges Dichloroxylepiden" bezeichnet). *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Tetraphenylfuran mit 4 Tln. PCl_5 auf 115—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (Zinin, Ж. 5, 23; *B.* **5**, 1106). Bei der Oxydation von Dichlortetraphenylfuran (F: 166°) (Z., Ж. 7, 332; *J.* **1876**, 426). — Nadeln. F: 202°; 1 Tl. löst sich in 146 Tln. kalter und in 13,7 Tln. kochender Essigsäure, in 90 Tln. kochendem Äther (Z., Ж. 5, 23; *B.* **5**, 1106). — Wandelt sich beim Erhitzen bis nahe zum Sieden in zwei isomere Verbindungen, Isodichlordibenzoylstilben (s. u.) und „Dichlortetraphenylcrotonlacton" (Syst. No. 2473) um (vgl. Z., Ж. 7, 191; *J.* **1875**, 411). Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht Isodichlordibenzoylstilben (Z., Ж. 7, 193; *J.* **1875**, 412). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol oder mit Zink und Essigsäure entsteht x.x-Dichlor-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl]-butan (S. 841) und Dichlortetraphenylfuran (F: 166°) (Z., Ж. 7, 195; *J.* **1875**, 413).

Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 230°, Isodichlordibenzoylstilben $C_{28}H_{18}O_2Cl_2$ (früher als „weniglösliches Dichloroxylepiden" bezeichnet). *B.* Beim Erhitzen von Dichlordibenzoylstilben (F: 202°) bis nahe zum Sieden, neben „Dichlortetraphenylcrotonlacton" (Zinin, Ж. 7, 191; *J.* **1875**, 411). Durch Kochen von Dichlordibenzoylstilben (F: 202°) mit alkoh. Natron (Z., Ж. 7, 193; *J.* **1875**, 412). — Prismen. F: 230°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther. Löslich in 36 Tln. kochender Essigsäure. — Zink + Eisessig reduzieren zu Dichlortetraphenylfuran (F: 166°) und x.x-Dichlor-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl]-butan.

Dichlordibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 178° $C_{28}H_{18}O_2Cl_2$. *B.* Aus Dichlortetraphenylthiophen (Dichlorthionessal) durch HCl und $KClO_3$ (Dorn, *A.* **153**, 353). — Nadeln. F: 178°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig. — Mit Zink + Eisessig entsteht Dichlortetraphenylfuran (F: 156°), mit Jodwasserstoffsäure bei 100° Dichlortetraphenylfuran, Tetraphenylfuran und Dibenzoylstilben.

Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 222° $C_{28}H_{18}O_2Br_2$ (früher als „nadelförmiges Dibromoxylepiden" bezeichnet). *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf die essigsaure Lösung von Dibromtetraphenylfuran (Zinin, Ж. 7, 329; *B.* **8**, 1681; *J.* **1876**, 425). Beim Behandeln von cis-Dibenzoylstilben mit Brom in Eisessig (Z., Ж. 7, 331; *J.* **1876**, 426). — Nadeln. F: 222°. Löslich in 40 Tln. siedendem Eisessig. — Verhält sich beim Erhitzen analog dem cis-Dibenzoylstilben. Mit Zink + Eisessig entstehen Dibromtetraphenylfuran und x.x-Dibrom-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl]-butan.

Dibromdibenzoylstilben vom Schmelzpunkt 239°, Isodibromdibenzoylstilben $C_{28}H_{18}O_2Br_2$ (früher als „weniglösliches Dibromoxylepiden" bezeichnet). *B.* Aus Dibromdibenzoylstilben (F: 222°) beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit alkoh. Kali (Zinin, Ж. 7, 330; *J.* **1876**, 425). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 239°. Löslich in 66 Tln. Eisessig und in 1000 Tln. siedendem 95%igem Alkohol. Fast unlöslich in Äther. — Mit Zink + Eisessig entstehen Dibromtetraphenylfuran und x.x-Dibrom-[α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl]-butan.

3. 1.1.2-Triphenyl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) $C_{29}H_{22}O_2$ =

$C_6H_5\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH(C_6H_5)}_{CO}\rangle C(C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben α.α.β.δ-Tetraphenyl-α.γ-butadien aus Diphenylketen-Chinolin (Syst. No. 3077) und Benzalacetophenon im Wasserstoffstrom bei 120—140° (Staudinger, *B.* **42**, 4259). — Blättchen (aus Methylalkohol oder Aceton). F: 190°. Prismen mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). — Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht Diphenylessigsäure.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{30}H_{24}O_2$.

1. ***α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-β-hexylen (?), β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α-butylen (?)*** $C_{30}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei der Reduktion des β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadiens (S. 847) mit Eisessig und Zinkstaub, neben β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-butan und anderen Produkten (J. Wislicenus, Lehmann, *A.* **302**, 203). — Nadeln. Löslich in 150 Tln. heißem Benzol. F: 220—222°. — Gibt bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor 1.2.4.5-Tetraphenylbenzol und zwei isomere Verbindungen $C_{30}H_{26}O$ (F: 110—111° und 194—195°).

Dioxim $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_{30}H_{24}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Man suspendiert das Diketon in heißem Alkohol, versetzt mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda und kocht 3 Stdn. (J. W., L., *A.* **302**, 203). — Sechsseitige Tafeln mit schiefer Auslöschung. F: 230° (Bräunung).

2. ***1.2-Diphenyl-3.4-dibenzoyl-cyclobutan (?), dimolekulares Benzalacetophenon.*** $C_{30}H_{24}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus einer Lösung des Benzalacetophenons in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von verd. Schwefelsäure (WIELAND, *B.* **37**, 1147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Addiert kein Brom.

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2$.

1. ***Dibenzoylanthracen*** $C_{28}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Anthraphenon bei der Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Anthracen und Benzoylchlorid in CS_2 (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **32**, 2249). — Gelbe oder braune Nadeln (aus Xylol). F: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich. Lösung in konz. Schwefelsäure violett, nach Wasserzusatz farblos.

2. ***10.10'-Dioxo-dianthranyl-(9.9')-tetrahydrid-(9.10.9'.10'), Bis-[10-oxo-9.10-dihydro-anthranyl-(9)], Bis-[anthron-(9)-yl-(10)]*** $C_{28}H_{18}O_2$ =

$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ (I) und ***10.10'-Dioxy-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-anthranyl-(9)], Dianthranol*** $C_{28}H_{18}O_2$ =

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ (II).

Ketoform, in der Literatur „Dianthranol" und „Dianthron" genannt[1]) (entsprechend Formel I). Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *B.* **42**, 143; *M.* **30**, 171. — *B.* Aus Anthracen durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. 63%iger Salpetersäure in Eisessig zum Sieden (DIMROTH, *B.* **34**, 222). Entsteht neben wenig Anthrachinon bei mehrwöchiger Einw. von Luft und Licht auf eine Lösung von Anthranol (S. 473) in Benzol (ORNDORFF, BLISS, *Am.* **18**, 454) oder bei monatelanger Einw. auf eine Lösung in Eisessig (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 374). Die gleichen Produkte entstehen ferner beim Kochen von Anthranol mit Xylol (O., B.) sowie bei der spontanen (P., *A. ch.* [8] **19**, 373) oder durch Einleiten von Luft (O., B.) bewirkten Oxydation des Anthranols in alkal. Lösung. Entsteht in geringer Menge neben Anthrachinon und Bis-[anthron-(9)-yliden-(10)] (S. 848) bei der Oxydation von Anthranol mit HgO in CS_2 (P., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 404, 406). In geringer Menge bei der Einw. von Schwefel auf Anthranol (P., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 406). Durch längeres Erhitzen der Enolform (s. u.) mit HCl-haltigem Alkohol (H. MEYER, *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 173). — *Darst.* Durch kurzes Kochen von 2 g Anthranol in Eisessig mit 15 ccm 10%iger Eisenchloridlösung (DI., *B.* **34**, 223). — Farblose Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (GILL, *Am.* **18**, 460; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 440). Schmilzt gegen 250° unter Zers. (O., B., *Am.* **18**, 458), zwischen 230° und 250° (P., *A. ch.* [8] **19**, 373). Fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (O., B.). Unlöslich in heißer Kalilauge (Trennung von Anthranol) (O., B.). — Geht bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge in die Enolform (wahres Dianthranol) über (H. M., *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 173). Wird bei langsamem Verdunsten der Lösung in Benzol an der Luft teilweise zu Anthrachinon oxydiert (O., B.). Liefert bei der Oxydation mit Amylnitrit in Pyridinlösung Bis-[anthron-(9)-yliden-(10)] (P., *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 407). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr auf 180—190° das Diacetat des Dianthranols (Bd. VI, S. 1066) (O., B.).

Enolform, wahres Dianthranol (entsprechend Formel II). *B.* Durch Reduktion von Bis-[anthron-(9)-yliden-(10)] (S. 848) mit Zinkpulver in siedender 90%iger Essigsäure (H. MEYER, *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 176). Durch Behandlung der Ketoform (s. o.) mit alkoh. Kali (H. M.). Man erhitzt Anthrachinon mit dem halben Gewicht 10%iger Natronlauge und überschüssigem Zinkpulver 6 Stdn. unter Druck auf 160° (H. M.). — Existiert anscheinend in zwei Formen, deren eine dunkelbraune Krystalle bildet, während die andere schwach gelb ist; die dunkeln Krystalle gehen durch Umkrystallisieren in die gelben über. F: ca. 230°. Leicht löslich in kalten wäßr. Alkalien mit rotgelber Farbe, die Lösung wird durch den Luftsauerstoff getrübt. Wird aus der alkal. Lösung durch Säuren, auch CO_2, wieder ausgefällt. Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ vorübergehend intensiv grün gefärbt. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure wird mit Oxydationsmitteln, am besten HNO_3, bordeauxrot. — Wahres

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben SCHOLL, MANSFELD (*B.* **43**, 1736) vorgeschlagen, diese Verbindung Dihydrodianthron zu nennen.

Dianthranol gibt bei längerem Erhitzen mit HCl-haltigem Alkohol die Ketoform. Wird durch CrO_3 in siedendem Eisessig zu Anthrachinon oxydiert. Liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in Eisessig, mit alkal. Permanganatlösung oder mit Jod-Jodkaliumlösung Bis-[anthron-(9)-yliden-(10)]. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und Phosphor in Eisessig Anthracendihydrid. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Diacetat, mit Dimethylsulfat und Alkali einen Dimethyläther (Bd. VI, S. 1066).

Dimethyläther $C_{30}H_{22}O_2 = C_{28}H_{16}(O\cdot CH_3)_2$ und **Diacetat** $C_{32}H_{22}O_4 = C_{28}H_{16}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ **des Dianthranols** s. Bd. VI, S. 1066.

Bis-[anthron-(9)-yl-(10)]-diimid bezw. **10.10′-Diamino-dianthranyl-(9.9′)** $C_{28}H_{20}N_2 =$
$C_6H_4{<}{CH \atop C(:NH)}{>}C_6H_4 \quad C_6H_4{<}{CH \atop C(:NH)}{>}C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C \atop C(NH_2)}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{{C \atop C(NH_2)}\right\}C_6H_4$ [1]). *B.* Beim Behandeln von 10.10′-Dinitro-dianthranyl-(9.9′) mit Zinn und Eisessig; man erwärmt schließlich mit rauchender Salzsäure und zerlegt das ausgefällte Zinndoppelsalz durch Kochen mit Alkohol (GIMBEL, *B.* **20**, 2433). — Gelbe glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 307—309° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die verd. Lösung in Benzol fluoresciert gelbgrün. — Wird durch Kochen mit CrO_3 und Eisessig in Anthrachinon umgewandelt. Sehr schwache Base. — Pikrat $C_{28}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Bräunliche, glänzende Blättchen. Verliert beim Erwärmen mit Benzol oder Essigsäure die Pikrinsäure.

N.N′-Diacetylderivat $C_{32}H_{24}O_2N_2 = C_{28}H_{18}(N\cdot CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_{28}H_{16}(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kanariengelbe Blättchen (aus Eisessig). Wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (GIMBEL, *B.* **20**, 2435).

2. Dioxo-Verbindungen $C_{30}H_{22}O_2$.

1. ***α.ζ-Dioxo-α.γ.δ.ζ-tetraphenyl-β.δ-hexadien, β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadien*** $C_{30}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzil oder von α.β-Dibenzoyl-styrol (F: 129°) mit Acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat (J. WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 198). — *Darst.* Man versetzt 40 g feingepulvertes Benzil mit 56 g flüssigem Acetophenon und 50 g kalter $6^0/_0$iger Natriumäthylatlösung und schüttelt unter sorgfältiger Kühlung; die erstarrte Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Benzol krystallisiert (J. W., L.). — Gelbe Nadeln mit gerader und schiefer Auslöschung. F: 191—192° (J. W., L.). Löslich in ca. 250 Tln. siedendem und in 4000 Tln. kaltem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Chloroform (J. W., L.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstehen β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-butan, β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α-butylen (?) und 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(2.6)-diol-(4.5) (J. W., L.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff + Phosphor in Eisessig entstehen Acetophenon und 2.3.5-Triphenyl-furan (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1014, 1023). Mit Brom entsteht ein Tetrabromid (J. W., L.).

Dioxim $C_{30}H_{24}O_2N_2 = C_{30}H_{22}(:N\cdot OH)_2$. *B.* Man löst 12 g β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoyl-α.γ-butadien und 10 g salzsaures Hydroxylamin in 800 g Alkohol und gibt zur siedenden Lösung nach und nach 10 g Na_2CO_3 (J. WISLICENUS, LEHMANN, *A.* **302**, 199). — Hellgelbe Krystalle mit schiefer Auslöschung. F: 246° (Zers.).

2. ***10.10′-Dioxo-2.2′-dimethyl-dianthranyl-(9.9′)-tetrahydrid-(9.10.9′.10′), Bis-[10-oxo-2-methyl-9.10-dihydro-anthranyl-(9)], Bis-[3-methyl-anthron-(9)-yl-(10)]*** („Dimethyldianthron") bezw. ***10.10′-Dioxy-2.2′-dimethyl-dianthranyl-(9.9′), Bis-[10-oxy-2-methyl-anthranyl-(9)], Bis-[3-methyl-anthranol-(9)]*** $C_{30}H_{22}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop CO}{>}C_6H_4 \quad C_6H_4{<}{CH \atop CO}{>}C_6H_3\cdot CH_3$

bezw. $CH_3\cdot C_6H_3\left\{{C \atop C(OH)}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{{C \atop C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 2-Methyl-anthrachinon mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert, zieht den getrockneten Rückstand erschöpfend mit Xylol aus, filtriert und destilliert das Xylol größtenteils ab; aus der Lösung krystallisiert zuerst 2-Methyl-anthracen und später $C_{30}H_{22}O_2$ aus (BÖRNSTEIN, *B.* **15**, 1823). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 217—218°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Verbindung von K. H. MEYER, SCHLÖSSER (*B.* **46**, 29) als wahres 10.10′-Diamino-dianthranyl-(9.9′) erkannt worden; das desmotrope Bis-[anthron-(9)-yl-(10)]-diimid (Bis-[10-imino-9.10-dihydro-anthranyl-(9)]) liegt in der Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ aus Meso-anthramin (S. 475) vor.

3. ***10.10'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dianthranyl-(9.9')-tetrahydrid-(9.10.9'.10'), Bis-[10-oxo-3-methyl-9.10-dihydro-anthranyl-(9)], Bis-[2-methyl-anthron-(9)-yl-(10)]*** („Dimethyldianthron") bezw. ***10.10'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dianthranyl-(9.9'), Bis-[10-oxy-3-methyl-anthranyl-(9)], Bis-[2-methyl-anthranol-(9)]*** $C_{30}H_{22}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3<{CH \atop CO}>C_6H_4 \quad C_6H_4<{CH \atop CO}>C_6H_3\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3\left\{{C \atop C(OH)}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4\left\{{C \atop C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. alkoh. Natronlauge auf 2-Methyl-anthranol-(9), neben anderen Verbindungen (LIMPRICHT, *A.* **314**, 244). — Weiße rechtwinklige Prismen. F: 207°. — Wird von konz. Schwefelsäure wie von alkoh. Kalilauge zersetzt.

3. **1.1-Diphenyl-2-styryl-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) (?)** $C_{31}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC - CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C - CO \end{matrix}$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Diphenyl-keten-Chinolin mit Cinnamalacetophenon im Wasserstoffstrom, neben $\alpha.\alpha.\beta.\zeta$-Tetraphenyl-$\alpha.\gamma.\varepsilon$-hexatrien (Bd. V, S. 754) (STAUDINGER, *B.* **42**, 4261). — Krystalle (aus Aceton). F: 120—122°.

1.1-Diphenyl-2-[α oder β-brom-styryl]-3-benzoyl-cyclobutanon-(4) (?) $C_{31}H_{23}O_2Br$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot HC - CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C - CO \end{matrix}$ (?) oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot HC - CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ (C_6H_5)_2C - CO \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Diketon $C_{31}H_{24}O_2$ (s. o.) und Brom in Chloroform (STAUDINGER, *B.* **42**, 4262). — Krystalle (aus Äther). F: 148—149°.

19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$.

1. **Bis-[anthron-(9)-yliden-(10)], Dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10')**, von H. Meyer „Bianthron", von Padova „Dianthrachinon" genannt $C_{28}H_{16}O_2$ = $C_6H_4<{C \atop CO}>C_6H_4 \quad C_6H_4<{C \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Aus wahrem Dianthranol $C_{28}H_{18}O_2$ (S. 846) bei der Oxydation mit $FeCl_3$ in Eisessig, mit alkal. Permanganatlösung oder mit Jod-Jodkaliumlösung (H. MEYER, *B.* **42**, 144; *M.* **30**, 174). Durch Oxydation von Bis-[anthron-(9)-yl-(10)] $C_{28}H_{18}O_2$ (Ketoform) (S. 846) mit Amylnitrit in Pyridinlösung (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 407). Neben Anthrachinon und wenig Bis-[anthron-(9)-yl-(10)] bei der Oxydation des Anthranols mit HgO in Gegenwart von CS_2 (P., *A. ch.* [8] **19**, 404). — Kanariengelbe Nadeln. F: oberhalb 300°; wird bei raschem Erhitzen von 240° an grün (P.). Wird durch Druck vorübergehend grün (H. M.). Schwer löslich, am besten aus Acetophenon oder Tetrachloräthan-Ligroin zu reinigen (H. M.); die Lösungen werden in der Hitze grün bis schwarzgrün, in der Kälte wieder gelb (H. M.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht Bordeauxrotfärbung (H. M.). — Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Anthrachinon (H. M.). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man Dihydroanthracen, mit Zink in 90%iger siedender Essigsäure wahres Dianthranol (H. M.).

2. **10.10'-Methenyl-dianthron-(9.9'), Anthrachinon-[anthron-(9)-yl-(10)]-methid, 10-[Anthron-(9)-yl-(10)-methylen]-anthron-(9)** bezw. **Anthrachinon-[10-oxy-anthranyl-(9)]-methid, 10-[10-Oxy-anthranyl-(9)-methylen]-anthron-(9)** $C_{29}H_{18}O_2$ = $C_6H_4<{CH \atop CO}>C_6H_4 \quad C_6H_4<{C \atop CO}>C_6H_4$ (verbunden durch CH=) bezw. $C_6H_4\left\{{C \atop C(OH)}\right\}C_6H_4 \quad C_6H_4<{C \atop CO}>C_6H_4$ (verbunden durch CH=). *B.* Durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf Anthranol, neben anderen Produkten (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 409). — Dunkelrote Prismen (aus Dimethylanilin oder Chinolin). F: oberhalb 310°. Unlöslich in Eisessig, Pseudocumol, Pyridin, löslich in Phenol, heißem Chinolin, Diäthylanilin, Nitrobenzol. Löslich in alkoh. Kalilauge mit bläulichgrüner Farbe. Konz. Schwefelsäure erzeugt dunkelgrüne Farbe.

3. 1.4-Dibenzhydryl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Dibenzhydryl-benzochinon-(1.4) $C_{32}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C\langle{}^{CH \cdot CO}_{CO \cdot CH}\rangle C \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Benzochinon und Benzhydrol in eisessigschwefelsaurer Lösung (MÖHLAU, *B.* **31**, 2351; M., KLOPFER, *B.* **32**, 2147). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), die bei 238° erweichen und bei 250° geschmolzen sind. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter in Benzol.

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_2$.

1. Verbindung $C_{28}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Dianthrachinonyl (S. 903) in schwefelsaurer Lösung durch Metalle (SCHOLL, D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568). — Gelbbraune Krystalle (aus Xylol oder Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, wäßr. Alkalien und Säuren; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (SCH., D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568). — Alkal. Hydrosulfitlösung liefert eine grüne Küpe; die in dieser gefärbte Baumwolle wird beim Waschen gelb (SCH., D. R. P. 195076; *C.* **1908** I, 1104).

2. Verbindung $C_{30}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (S. 904) durch saure Reduktionsmittel (SCHOLL, D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568). — Löslich in heißem Xylol oder Nitrobenzol mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3. $\alpha.\varepsilon$-Dioxo-$\alpha.\beta.\gamma.\delta.\varepsilon$-pentaphenyl-pentan, $\alpha.\beta.\gamma$-Triphenyl-$\alpha.\gamma$-dibenzoyl-propan, Benzaldidesoxybenzoin $C_{35}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$.

a) ***Hochschmelzende Form, Benzamaron*** $C_{35}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Entsteht neben Isobenzamaron und Benzaldesoxybenzoin (S. **531**) bei 1-tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 5 g Desoxybenzoin, 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 437; vgl. ZININ, *Z.* **1871**, 127; JAPP, KLINGEMANN, *B.* **21**, 2935; KN., *B.* **21**, 1356). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein äquimolekulares Gemisch von Benzaldehyd und Desoxybenzoin, neben anderen Verbindungen (STOBBE, NIEDENZU, *B.* **34**, 3898). Aus 0,45 g Benzaldesoxybenzoin mit 0,6 g Desoxybenzoin und alkoh., aus 0,2 g Natrium hergestellter Natriumäthylatlösung (KN., W., *B.* **26**, 444). Man kocht das rohe Benzamaron ½ Stde. lang mit wenig Alkohol, filtriert, kocht das Ungelöste 3—4 Stdn. lang mit 85%iger Essigsäure und filtriert heiß; ungelöst bleibt Benzamaron, im Filtrat ist das Isobenzamaron (KN., W., *B.* **26**, 439). — F: 218—219° (KN., W., *B.* **26**, 438). 100 g Benzol lösen bei 12° 1,6 g Benzamaron (KN., W., *B.* **26**, 439). — Benzamaron liefert bei der Destillation im Vakuum Desoxybenzoin, Benzaldesoxybenzoin und Isobenzaldesoxybenzoin (S. **532**) (KL., *A.* **275**, 52; vgl. ST., N., *B.* **34**, 3897). Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht Amarsäure (KL., *A.* **275**, 53; vgl. Z., Ж. **9**, 298; *J.* **1877**, 712). Alkoh. Ammoniak oder salzsaures Hydroxylamin erzeugt bei 150° Pentaphenylpyridin (KN., W., *B.* **36**, 439).

Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$[1]. Zur Zusammensetzung und Molekulargröße vgl. KLINGEMANN, *A.* **275**, 54. — *B.* Beim Kochen von Benzamaron mit alkoh. Natronlauge (ZININ, *J.* **1877**, 812; Ж. **9**, 298). — *Darst.* Man kocht 3—4 Stdn. lang ein Gemisch aus 90 g Desoxybenzoin und 90 g Benzaldehyd mit einer Lösung von 45 g Natrium in so viel Alkohol, daß nach 1-stdg. Kochen eine klare Lösung erfolgt; man verjagt dann den Alkohol, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und übersättigt nach 12 Stdn. mit Salzsäure (K., *A.* **275**, 67). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und geht bei 140—150° in das Anhydrid über (Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 220° in Benzoesäure und $\beta.\gamma$-Diphenyl-buttersäure (Pyroamarsäure) (Z.; vgl. JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 156). — $NaC_{23}H_{21}O_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Äther) (Z.). — $KC_{23}H_{21}O_3$ (Z.). —

[1]) Ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 232) als δ-Oxy-$\beta.\gamma.\delta$-triphenyl-n-valeriansäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ erkannt worden.

$AgC_{23}H_{21}O_3$. Amorpher Niederschlag (Z.). — $Ca(C_{23}H_{21}O_3)_2$. Amorpher Niederschlag (Z.). — $Ba(C_{23}H_{21}O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln (Z.).

Amarsäureanhydrid $C_{23}H_{20}O_2$. *B.* Man erhitzt Amarsäure im Vakuum, solange noch Wasser entweicht (ZININ, *J.* **1877**, 812; Ж. **9**, 299; KLINGEMANN, *A.* **275**, 67). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5° (Z.). Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren (Z.; K.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig oder mit Permanganat entstehen α- und β-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{20}O_3$ (s. u.) (K., *A.* **275**, 76). Beim Kochen mit Eisessig + konz. Salpetersäure oder beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$ (?) (s. u.) (K., *A.* **275**, 73). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° erhielt K. (*A.* **275**, 54, 70) Amarsäureamid $C_{23}H_{23}O_2N$, eine Säure $C_{23}H_{24}O_4$ und deren Amid $C_{23}H_{25}O_3N$.

Amarsäureamid $C_{23}H_{23}O_2N$. *B.* Man erhitzt Amarsäureanhydrid 1—2 Stdn. lang mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° und fällt dann durch Wasser; gelöst bleibt die Säure $C_{23}H_{24}O_4$; den Niederschlag löst man in Benzol; es krystallisiert dann zunächst das Amid $C_{23}H_{23}O_2N$ (KLINGEMANN, *A.* **275**, 70). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt rasch erhitzt bei 145—152°. — Beim Erhitzen auf 340° entsteht Amarsäureanhydrid.

Säure $C_{23}H_{24}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Amarsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak auf 100°, neben anderen Verbindungen (KLINGEMANN, *A.* **275**, 54, 72). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 127—135° unter Zersetzung. — Beim Erhitzen entsteht Amarsäureanhydrid. — $AgC_{23}H_{23}O_4$. Flockiger Niederschlag.

Amid der Säure $C_{23}H_{24}O_4$ (s. o.), $C_{23}H_{25}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen von Amarsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak auf 100°, neben anderen Verbindungen (KLINGEMANN, *A.* **275**, 54, 71). — Flache Kryställchen. Schmilzt gegen 124° unter Zersetzung.

α-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{20}O_3$[1]). *B.* Neben β-Dehydroamarsäure (s. u.) beim Erwärmen einer Lösung von 6 g Amarsäureanhydrid in 25 g Eisessig mit einer Lösung von 15 g CrO_3 in wenig heißem Wasser (KLINGEMANN, *A.* **275**, 76). Bei der Oxydation von Amarsäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung, neben der β-Säure (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. In Alkohol viel löslicher als die β-Säure. — Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in die β-Säure über. — $AgC_{23}H_{19}O_3$. Niederschlag.

β-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{20}O_3$[1]). *B.* s. bei α-Dehydroamarsäure. — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 238°; zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 240° in Benzoesäure und β.γ-Diphenyl-buttersäure (KLINGEMANN, *A.* **275**, 76). — $AgC_{23}H_{19}O_3$. Niederschlag (K.).

Anhydrid der β-Dehydroamarsäure[2]) $C_{23}H_{18}O_2$. *B.* Bei der Destillation von β-Dehydroamarsäure im Vakuum (KLINGEMANN, *A.* **275**, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°.

Amid der β-Dehydroamarsäure $C_{23}H_{21}O_2N = C_{22}H_{19}O\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der β-Dehydroamarsäure und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (KLINGEMANN, *A.* **275**, 79). — Feine Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$ (?)[3]). *B.* Bei ¼-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Amarsäureanhydrid in 20 g Eisessig mit einem Gemisch von 30 g reiner HNO_3 und 20 g Eisessig (KLINGEMANN, *A.* **275**, 73). Beim Erhitzen von 5 g Amarsäureanhydrid mit 10 g Schwefelsäure und 40 g Alkohol auf 100° im Druckrohr (K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Unlöslich in wäßr. Ammoniak.

Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$[4]). Zur Bezeichnung vgl. KLINGEMANN, *A.* **275**, 53 Anm. — *B.* Beim Kochen von Benzamaron mit Natriumisobutylatlösung (ZININ, *J.* **1877**, 814; Ж. **9**, 311; KLINGEMANN, *A.* **275**, 69). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BUSZ, *A.* **275**, 70; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 319). F: 182° (K.). Löslich in 14 Tln. siedendem Alkohol (Z.). — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und α.α-Dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure $C_{18}H_{20}O_2$ (Syst. No. 952) (Z.; vgl. JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 312). — $AgC_{25}H_{25}O_3$. Amorpher Niederschlag (Z.). — $Ba(C_{25}H_{25}O_3)_2 + 2H_2O$ (?) (bei 110°). Mikroskopische Nadeln (aus wäßr. Alkohol) (Z.).

Anhydrid der Dimethylamarsäure $C_{25}H_{24}O_2$. *B.* Beim Schmelzen der Dimethylamarsäure (ZININ, *J.* **1877**, 814; Ж. **9**, 311). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. In kleiner Menge unzersetzt destillierbar. 1 Tl. löst sich in 3,1 Tln. siedendem 95%igem Alkohol.

---

[1]) Von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 239, 245) wurden die beiden Dehydroamarsäuren als stereoisomere β-Phenyl-β-desyl-propionsäuren erkannt.

[2]) Der Verbindung kommt nach MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 240) die Konstitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\; | \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2 \text{——} CO \end{array}$$

zu.

[3]) Von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 244) als stereoisomeres Amarsäureanhydrid $C_{23}H_{20}O_2$ erkannt.

[4]) Wurde von MEERWEIN (*J. pr.* [2] **97**, 233) als δ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ.δ-triphenyl-n-valeriansäure erkannt.

b) ***Niedrigschmelzende Form, Isobenzamaron*** $C_{35}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* s. bei Benzamaron (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 437). — Nadeln (aus Amylal). F: 179—180°. 100 g Benzol lösen bei 12° 4,1 g Isobenzamaron. — Verhält sich gegen salzsaures Hydroxylamin wie Benzamaron.

c) ***Benzamaron-Derivat, von dem ungewiß ist, ob es sterisch dem Benzamaron oder dem Isobenzamaron entspricht.***

α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[3-nitro-phenyl]-pentan, [3-Nitro-benzal]-didesoxybenzoin $C_{35}H_{27}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 20 g m-Nitro-benzaldehyd und 20 g Desoxybenzoin mit einer alkoh. Lösung von 5 g KOH (KLINGEMANN, *A.* **275**, 58). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 220°.

4. **γ.ε-Dioxo-α.α.ε-triphenyl-δ-benzhydryl-pentan, γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzoyl-pentan** $C_{36}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht meist bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Ester der Zimtsäure (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 578). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge hauptsächlich in γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan und Benzoesäure gespalten, während beim Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge hauptsächlich β.β-Diphenyl-propiophenon und β.β-Diphenyl-propionsäure entstehen. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr treten beide Reaktionen ein.

5. **α.ε-Dioxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-pentan, Cuminaldidesoxybenzoin** $C_{38}H_{34}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch 2—3-tägige Einw. einer Lösung von 2 g Ätzkali in 30 g Alkohol auf eine konz. alkoh. Lösung von 7,5 g Cuminaldehyd und 5 g Desoxybenzoin (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3969). — Nadeln (aus viel Eisessig). F: 225°.

21. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-44}O_2$.

Diphenyldinaphthon $C_{32}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-naphthol-(1) in alkal. Lösung durch Oxydation mit Ferricyankalium (DECKER, *A.* **362**, 318). — Violetter Niederschlag. F: ca. 220°. Schwer löslich in Petroläther, merklich in Alkohol mit bläulichroter Farbe, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

CO, C·C₆H₅, CH, C, C, CH, CO, C·C₆H₅

22. Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-46}O_2$.

Pyranthron[1]) (Indanthren-Goldorange; vgl. *Schultz, Tab.* No. 760) $C_{30}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-1)] durch Erhitzen für sich auf 350—380° oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali oder mit 50%iger wäßr. Kalilauge oder mit Zinkchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175067; *C.* **1906** II, 1537). Aus Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] beim Erhitzen mit Wasser auf 230—250° (B. A. S. F., D. R. P. 212019; *C.* **1909** II, 488). — Braune Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit gelbbrauner Farbe in heißem Nitrobenzol und Anilin; unlöslich in verd. Alkalien und verd. Säuren (B. A. S. F., D. R. P. 175067). Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 175067). — Überführung in ein Chlorderivat: B. A. S. F., D. R. P. 186596; *C.* **1907** II, 1133. Liefert mit Reduktionsmitteln eine rote Küpe, in welcher Baumwolle echt orangegelb gefärbt werden kann (B. A. S. F., D. R. P. 174494; *C.* **1906** II, 1296).

CO, C, CH, HC, C, CO

[1]) Vgl. SCHOLL, *B.* **43**, 347.

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_5H_4O_3$.

1. ***Cyclopentantrion-(1.2.3), 1.2.3-Triketo-pentamethylen*** $C_5H_4O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CO$.

Cyclopentanon-(2)-dioxim-(1.3), 2-Keto-1.3-diisonitroso-pentamethylen $C_5H_6O_3N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:N\cdot OH) \\ H_2C\cdot C(:N\cdot OH) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Cyclopentanon mit Isoamylnitrit und Acetylchlorid unter Kühlung (BORSCHE, *C.* **1909** II, 1549). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). Verpufft bei 215°.

2. ***Cyclopentantrion-(1.2.4), 1.2.4-Triketo-pentamethylen*** $C_5H_4O_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$.

3-Chlor-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5H_3O_3Cl$ = $\begin{matrix} OC\cdot CHCl \\ OC-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2.5-Dioxy-chinon-bis-diazoanhydrid (Syst. No. 2200) mit 20%iger Salzsäure, unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff (HENLE, *A.* **350**, 362). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus wassergesättigtem Chloroform). F: 72—74°. Wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei, bildet so ein hygroskopisches Krystallpulver und schmilzt bei 119° (H., *A.* **350**, 362). Das Hydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin und CS_2 (H., *A.* **350**, 363). Starke einbasische Säure. — Wird durch konz. Alkalien zersetzt (H., *A.* **350**, 363). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (H., *A.* **350**, 363). Verhält sich ungesättigt gegen $KMnO_4$ (H., *A.* **350**, 363). Liefert mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom in Wasser unter Kühlung oder in Thionylchlorid beim Erwärmen das Chlor-dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (S. 853) (H., *A.* **352**, 48); beim Erwärmen des Triketons mit etwa 15 Tln. Brom und Wasser tritt jedoch Spaltung in Chlorpentabromaceton und Oxalsäure ein (H., *A.* **350**, 366). Liefert mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure ein O-Acetyl-Derivat (Syst. No. 769) (H., *A.* **350**, 365). — $NH_4C_5H_2O_3Cl$. Gelblichweißes Krystallpulver. Wenig beständig; nur in geschlossenen Gefäßen haltbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol (H., *A.* **350**, 365). — $NaC_5H_2O_3Cl+{}^1/_2H_2O$. Gelblichweißes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., *A.* **350**, 364).

Monosemicarbazon $C_6H_6O_3N_3Cl = C_5H_3O_2Cl:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiß, krystallinisch. Unschmelzbar; ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sonst unlöslich (HENLE, *A.* **350**, 365).

3.3.5-Trichlor-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5HO_3Cl_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CHCl \\ OC-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Stellt das Endprodukt der ohne freies Alkali erfolgenden Einw. von Chlor oder HOCl auf Chloranilsäure (3.6-Dichlor-2.5-dioxy-chinon; Syst. No. 798) dar (LANDOLT, *B.* **25**, 849) und ist aus dieser direkt und indirekt folgendermaßen erhalten worden: Aus wäßr. Chloranilsäure durch Chlorwasser (2 Mol.-Gew. Chlor) (HANTZSCH, *B.* **21**, 2432; L., *B.* **25**, 848). Aus chloranilsaurem Kalium durch chlorhaltige Hypochloritlösung (H., *B.* **21**, 2435). Aus Trichlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (S. 883) und 1 Mol.-Gew. HOCl in wäßr. Lösung (L.). Beim Übergießen von Tetrachlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (S. 883) mit Wasser (NEF, *Am.* **12**, 482; *J. pr.* [2] **42**, 181; L.). Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf neutralisierte (H., *B.* **21**, 2435) oder von 1 Mol.-Gew. HOCl in wäßr. Lösung auf freie (L.) Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1428) in wäßr. Lösung. Man reinigt vorteilhaft über das Ammoniumsalz (H., *B.* **21**, 2435). — Undeutlich krystallinische, sehr zerfließliche Masse. F: 125° (H., *B.* **21**, 2436). Ist nach seinem elektrischen Leitvermögen eine sehr kräftige Säure (H., *B.* **25**, 841). Bildet leicht lösliche Salze (H., *B.* **21**, 2436). — Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen unter Bildung von Oxalsäure (H., *B.* **21**, 2437). Mit $KClO_3$ und Salzsäure entsteht symm. Tetrachlor-aceton (H., *B.* **21**, 2438). Wird von Brom und Wasser glatt in Oxalsäure und *a.a.a'*-Trichlor-*a'.a'*-tribrom-aceton gespalten (H., *B.* **21**, 2437). Beim Verschmelzen mit Ammoniumacetat bildet sich lediglich das Ammoniumsalz (H., *B.* **22**, 2837).

Reaktion mit Phenylhydrazin: L. — $NH_4C_5O_3Cl_3$. Prismen. F: 207°; sehr leicht löslich, nicht zerfließlich, von neutraler Reaktion; schmeckt ekelhaft bitter (H., *B.* **21**, 2436).

Monoxim $C_5H_2O_3NCl_3 = C_5HO_2Cl_3{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Vermischen des Ammoniumsalzes des 3.3.5-Trichlor-cyclopentantrions-(1.2.4) mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (HANTZSCH, *B.* **21**, 2436). — Tafeln (aus Äther). F: 123—125°.

3.5.5-Trichlor-3-brom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5O_3Cl_3Br$ = OC·CClBr>CO / OC—CCl₂ (Ring). *B.* Beim Schütteln von Chlor-dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (s. u.) mit 2 Tln. PCl_5 (HENLE, *A.* **352**, 49). — Gelbliche Krystallplatten (aus Ligroin). F: 85°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und kalten verd. Alkalien, leicht löslich in allen organischen Solvenzien bis auf Gasolin.

3.5-Dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5H_2O_3Br_2$ = OC·CHBr>CO / OC·CHBr (Ring) bezw. desmotrope Formen. Hydrat $C_5H_4O_4Br_2 = C_5H_2O_3Br_2 + H_2O$. *B.* Man löst das Hydrat des Tribromcyclohexantetrons-(1.2.4.5) (S. 883) in Soda, säuert die Lösung unter Kühlung mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (LANDOLT, *B.* **25**, 856). — Krystallisiert (aus Äther) in Prismen der Zusammensetzung $C_5H_4O_4Br_2 + {}^1/_2\,C_4H_{10}O$, die an der Luft rasch zerfließen. — Wird durch Brom und Wasser zunächst in 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) übergeführt, dann glatt in Hexabromaceton und Oxalsäure gespalten. Die wäßr. Lösung gibt sehr leicht HBr ab. HClO in Gegenwart von Salzsäure erzeugt symm. Tetrachlor-dibromaceton.

5-Chlor-3.3-dibrom- oder 3-Chlor-3.5-dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5HO_3ClBr_2$ = OC—CBr₂>CO / OC·CHCl (Ring) oder OC·CClBr>CO / OC·CHBr (Ring) bezw. desmotrope Formen. Aus 3-Chlor-cyclopentantrion-(1.2.4) (S. 852) in Wasser oder Thionylchlorid durch etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom (HENLE, *A.* **352**, 48). — Krystalle (aus Toluol). F: ca. 167°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Gasolin, Ligroin und CS_2. Starke Säure. — Ungesättigt gegen $KMnO_4$. Gibt mit $AgNO_3$ leicht Halogensilber. Beim Schütteln mit PCl_5 entsteht 3.5.5-Trichlor-3-brom-cyclopentantrion-(1.2.4).

5.5-Dichlor-3.3-dibrom- oder 3.5-Dichlor-3.5-dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5O_3Cl_2Br_2$ = OC·CBr₂>CO / OC·CCl₂ (Ring) oder OC·CClBr>CO / OC·CClBr (Ring). *B.* Aus 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (s. u.) und PCl_5 (HENLE, *A.* **352**, 51). — Gelbliche Prismen (aus 3 Tln. Ligroin). F: 102°. Kaum löslich in verd. kalten Alkalien; wird von heißem konz. Alkali unter Rotfärbung zersetzt. — Gibt beim Erhitzen mit 4 Tln. PCl_5 auf 280—300° Oktachlor-cyclopenten (Bd. V, S. 62).

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) $C_5HO_3Br_3$ = OC—CBr₂>CO / OC·CHBr (Ring) bezw. desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 3.5-Dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (s. o.) mit überschüssigem Brom und dann sofort mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung (LANDOLT, *B.* **25**, 858). Aus Tribrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (S. 883) auf Zusatz von wäßr. Ätzalkalien oder durch Oxydation mit Bromwasser (HANTZSCH, *B.* **21**, 2440; vgl. *B.* **25**, 831) oder, neben Bromanilsäure, beim Stehenlassen der wäßr. Lösung (L., *B.* **25**, 853). Aus Tetrabrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) beim Übergießen mit Wasser (NEF, *Am.* **12**, 479; *J. pr.* [2] **42**, 178) oder beim Eintragen in gekühlte Sodalösung (L., *B.* **25**, 859). Aus bromanilsaurem Kalium oder Natrium (Syst. No. 798) in Wasser mit etwa 2 Mol.-Gew. Brom (NEF, *Am.* **12**, 481; *J. pr.* [2] **42**, 180; HENLE, *A.* **352**, 50; vgl. HA., *B.* **21**, 2440). — Weiße Krystalle (aus Eisessig-Chloroform). F: 189° (L.), 191° (Zers.) (HA., *B.* **21**, 2440; HE.). Sublimiert unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen (L.). Ist nach seinem elektrischen Leitvermögen eine sehr kräftige Säure (HA., *B.* **25**, 841). — Wird von Brom und Wasser rasch und glatt in Perbromaceton und Oxalsäure zerlegt (HA., *B.* **21**, 2441). Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 Dichlor-dibrom-cyclopentantrion-(1.2.4), mit PBr_5 Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (HE.). Reaktion mit Phenylhydrazin: L. — $NH_4C_5O_3Br_3$. Nadeln oder wasserhaltige Tafeln. F: 183—184° (HA., *B.* **21**, 2441), 184° (L.).

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***Cyclohexantrion-(1.2.3), 1.2.3-Triketo-hexamethylen*** $C_6H_6O_3$ = $H_2C{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}{>}CO$.

Cyclohexanon-(2)-dioxim-(1.3), 2-Keto-1.3-diisonitroso-hexamethylen $C_6H_8O_3N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(:N\cdot OH)}{CH_2\cdot C(:N\cdot OH)}>CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dihydroxylamino-phenol $HO\cdot C_6H_3(NH\cdot OH)_2$, Syst. No. 1937.

2. ***Cyclohexantrion-(1.2.4), 1.2.4-Triketo-hexamethylen*** $C_6H_6O_3$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CO$ ist desmotrop mit 1.2.4-Trioxy-benzol, Oxyhydrochinon $C_6H_3(OH)_3$, Bd. VI, S. 1087.

2-Imid des 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrions-(1.2.4) $C_6H_2O_2NCl_5$ = $Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CHCl}{CCl_2-CO}>C:NH$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) in absol. Äther (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 46). — Gelbe Krystalle (aus Äther-Benzin). F: 141—142°.

2-Methylimid des 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrions-(1.2.4) $C_7H_4O_2NCl_5$ = $Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CHCl}{CCl_2-CO}>C:N\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) in 10 Tln. Äther mit einem geringen Überschuß an 33%-iger wäßr. Methylaminlösung (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 41). — Gelbe Nadeln (aus Äther-Benzin). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Benzin, unlöslich in Wasser. — Löst sich in Natronlauge unter Übergang in 3.5.6-Trichlor-1-methyl-γ-pyridon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366).

3.3.5-Trichlor-6-brom-cyclohexantrion-(1.2.4) (?) $C_6H_2O_3Cl_3Br$ = $ClHC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CCl_2}{CHBr\cdot CO}>CO$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397) mit Brom und Wasser im Wasserbade (HANTZSCH, *B.* **22**, 2829). — Kurze glänzende Säulen mit 3 H_2O; F: 87°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (H.). Verliert über Schwefelsäure rasch 1 Mol. Wasser, ein zweites Mol. nur sehr langsam (H.). Die entwässerte Substanz krystallisiert aus Chloroform in sechsseitigen schiefen Säulen, die bei 136° schmelzen (H.). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *B.* **22**, 2832. — Mit Brom und Wasser entsteht bei 130° α.α-Dichlor-α.α'.α'.α'-tetrabrom-aceton (Bd. I, S. 659) (H.). Bei der Einw. von Natriumamalgam entsteht 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (H.). Liefert mit konz. Sodalösung 6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-chinon (Syst. No. 798) (H.).

3. ***Cyclohexantrion-(1.3.5), 1.3.5-Triketo-hexamethylen*** $C_6H_6O_3$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CO$ ist desmotrop mit 1.3.5-Trioxy-benzol, Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, Bd. VI, S. 1092.

Cyclohexantrioxim-(1.3.5), „Phloroglucintrioxim" $C_6H_9O_3N_3$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>C:N\cdot OH$ s. Syst. No. 1936.

2.2.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexantrion-(1.3.5), „Hexachlorphloroglucin" $C_6O_3Cl_6$ = $Cl_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl_2}{CO\cdot CCl_2}>CO$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. reinem Phloroglucin (bei 140° im Vakuum getrocknet) in 10 Tln. Chloroform mit trocknem Chlor unter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit, läßt einige Tage stehen und sättigt, wenn alles freie Chlor absorbiert ist, wieder mit Chlor; dann verjagt man das Chloroform und destilliert den Rückstand im Vakuum (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1469, 1473). — Flache Spieße oder breite Blätter. F: 48°; Kp: 268—269°; Kp_{18-20}: 150—151°; leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 (Z., K., *B.* **22**, 1473). — Wird von $SnCl_2$ oder KI zu Trichlorphloroglucin reduziert (Z., K., *B.* **22**, 1473). Beim Behandeln des Triketons, gelöst in mit Chlor gesättigtem Eisessig, mit Chlorhydrat entsteht Oktachlor-acetylaceton (Bd. I, S. 785); entsprechend führt die Einw. von Brom und Eiswasser auf das in Eisessig gelöste Triketon zum Hexachlor-dibrom-acetylaceton $CCl_2Br\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2Br$ (Z., K., *B.* **23**, 235, 240). Das Triketon ist empfindlich gegen Feuchtigkeit; wird von Wasser in symm. Tetrachlor-aceton und Dichloressigsäure zerlegt (Z., K., *B.* **22**, 1474). Mit Methylalkohol entstehen symm. Tetrachlor-aceton und Dichlormalonsäure-dimethylester, mit Äthylalkohol dagegen neben symm. Tetrachlor-aceton und Dichloressigester eine flüssige Verbindung $C_8H_{12}O_3Cl_4$ = $C_6H_6O_2Cl_4 + C_2H_6O$ (?) [Kp_{19-20}: 133—134°; Kp: 239° (geringe Zers.)] (Z., K., *B.* **23**, 244, 246). Mit trocknem Ammoniak in Benzol entsteht Dichloracetamid, mit Anilin in Eisessig bilden sich Mono- und Dichloracetanilid (Z., K., *B.* **23**, 241, 243).

2.2.4.4.6-Pentabrom-cyclohexantrion-(1.3.5), „Pentabromphloroglucin" $C_6HO_3Br_5$ $= BrHC<\substack{CO\cdot CBr_2\\CO\cdot CBr_2}>CO$. Hydrat $C_6HO_3Br_5 + H_2O$. *B.* Man schüttelt eine auf 40° erwärmte Lösung von 10 g Phloroglucin in 1 Liter Wasser mit einer Lösung von 50 g Brom in 50 g Bromwasserstoffsäure, extrahiert die filtrierte Lösung mit Äther und krystallisiert das in den Äther Übergegangene wiederholt aus Äther-Benzin um (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 1726). — Bernsteingelbe Krystalle. F: 119—120° (Zers.); leicht löslich in Wasser, Äther, schwerer in $CHCl_3$, Eisessig, schwer in CS_2, Benzol, unlöslich in Benzin. — Wird von Sulfiten und von $SnCl_2$ zu Tribromphloroglucin reduziert. Wird durch Wasser oder Alkohol unter Bildung von Tribromphloroglucin zersetzt. Bromwasser erzeugt Heptabrom-acetylaceton (Bd. I, S. 786) und wenig Oktabrom-acetylaceton. Liefert mit Essigsäureanhydrid das Acetat der Enolform (Syst. No. 769).

2.2.4.4.6.6-Hexabrom-cyclohexantrion, „Hexabromphloroglucin" $C_6O_3Br_6 = Br_2C<\substack{CO\cdot CBr_2\\CO\cdot CBr_2}>CO$. *B.* Entsteht neben Heptabrom-acetylaceton und Oktabrom-acetylaceton, wenn man zu 1 Tl. Phloroglucin, gelöst in 100 Tln. Wasser von 40°, in 3 Portionen 7 Tle. Brom fügt (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 1711, 1729; vgl. auch: BENEDIKT, *J.* **1880**, 645; HAZURA, B., *M.* **6**, 703). — Große Tafeln (aus CS_2 + Benzin). F: 146—147°; leicht löslich in Äther, heißem Eisessig, Benzol, $CHCl_3$; erleidet am Licht eine tiefgreifende Zersetzung unter Entwicklung von Brom und Bildung von Oktabrom-acetylaceton (Z., K.). — Beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit $SnCl_2$ entsteht Tribromphloroglucin (Z., K.). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht Phloroglucin (Z., K.).

4. ***1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5)*** $C_6H_6O_3 = \substack{OC\cdot CO\\H_2C\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen des Esters $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3$ (mit CO——CO Brücke) (Syst. No. 1354) mit rauchender Salzsäure (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1336). — Büschelförmig gruppierte Nadeln mit 1 H_2O (aus siedendem Wasser oder Essigester) vom Schmelzpunkt 78,5—79,5°; die wasserfreie Substanz ist stark hygroskopisch und schmilzt bei 118°; leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Wasser, etwas schwerer in Chloroform, Benzol, Äther, sehr wenig in Petroläther (D., S., M.). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung tiefrot (D., S., M.). — Bei der Einw. von Chlor (DIELS, BÖCKING, *B.* **42**, 1579) bezw. Brom (D., S., M.) treten die Halogene in Stellung 1 und 4. Gibt in alkoh. Lösung mit Äthylnitrit in Gegenwart von etwas Acetylchlorid 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxim-(3) (D., B.). Kondensiert sich in Gegenwart von schwacher Natronlauge mit 1 Mol. Benzaldehyd (D., S., M.) bezw. Furfurol (D., B.) zu 1-Methyl-3-benzal- bezw. 3-furfural-cyclopentantrion-(2.4.5). Mit äther. Diazomethanlösung entsteht der Methyläther der Enolform (Syst. No. 769) (D., S., M.).

Monoxim $C_6H_7O_3N = CH_3\cdot C_5H_3O_2{:}N\cdot OH$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei; schmilzt bei 216—217°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Essigester, Benzol, Petroläther (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1337).

1.4-Dichlor-1-methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) $C_6H_4O_3Cl_2 = \substack{OC\cdot CO\\ClHC\cdot CO}>CCl\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) durch Chlor in eisgekühltem Chloroform (DIELS, BÖCKING, *B.* **42**, 1582). — Krystalle (aus Benzol). F: 149° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Äther, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

1.4-Dibrom-1-methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) $C_6H_4O_3Br_2 = \substack{OC\cdot CO\\BrHC\cdot CO}>CBr\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) und 2 Mol.-Gew. Brom in gekühltem Chloroform (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1338). — Blättchen (aus Benzol). F: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

3. Trioxo-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(2.3.4)*** $C_7H_8O_3 = OC<\substack{CO——CO\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

1-Methyl-cyclohexanon-(3)-dioxim-(2.4) $C_7H_{10}O_3N_2 =$ $HO\cdot N{:}C<\substack{CO\cdot C({:}N\cdot OH)\\CH_2——CH_2}>CH\cdot CH_3$ s. Syst. No. 1937.

Anhydrid des 1-Methyl-cyclohexantrioxims-(2.3.4) $C_7H_9O_2N_3$ =
$HO\cdot N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot O\cdot N:)C}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4546.

2. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)*** $C_7H_8O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-1-methyl-benzol, 2-Methyl-phloroglucin $CH_3\cdot C_6H_2(OH)_3$, Bd. VI, S. 1109.

eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_7H_3O_3Cl_5$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2\cdot CO}{CCl_2\cdot CO}>CCl\cdot CH_3$. *B.* Man verteilt trocknes Methylphloroglucin (Bd. VI, S. 1109) in Tetrachlorkohlenstoff und leitet unter Kühlung trocknes Chlor ein (SCHNEIDER, *M.* **20**, 405). — Glänzende Tafeln (aus Benzol oder Äther), Prismen (aus Ligroin), von campherähnlichem Geruch (SCH.). Rhombisch bipyramidal (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 635; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 614). F: 50°; Kp_{26-28}: 149—150°; leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, CCl_4 (SCH.). — Wird von Zinnchlorür in Essigsäure zu 4.6-Dichlor-2-methyl-phloroglucin reduziert (SCH.). Wird von Wasser in CO_2, Dichloressigsäure und Dichlormethyl-[α-chlor-äthyl]-keton zerlegt (SCH.).

3. ***1-Methyl-cyclohexantrion-(3.4.5)*** $C_7H_8O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

1-Methyl-cyclohexanon-(4)-dioxim-(3.5) $C_7H_{10}O_3N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ s. Syst. No. 1937.

1-Methyl-cyclohexantrioxim-(3.4.5) $C_7H_{11}O_3N_3$ = $HO\cdot N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ s. Syst. No. 1936.

3.5-Dioxim-4-semicarbazon des 1-Methyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_8H_{13}O_3N_5$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2084.

4. ***1.3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5)*** $C_7H_8O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CH(CH_3)}{OC\cdot CH(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von Oxalsäure-diäthylester oder -dimethylester mit 1 Mol.-Gew. Diäthylketon mittels einer Lösung von Natrium in Äthylalkohol bezw. Methylalkohol unter Eiskühlung (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 247; vgl. DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1328). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). F: 142—143°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung rötet stark blaues Lackmuspapier (C., E.). — Wird mit gelber Farbe von Sodalösung aufgenommen und daraus durch Säuren wieder abgeschieden (C., E.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelgrün gefärbt (C., E.). Die Krystalle verwandeln sich allmählich in eine zähe Masse (C., E.).

4. Trioxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Filicinsäure*** $C_8H_{10}O_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BOEHM, *A.* **307**, 249. — *B.* Entsteht neben vielen anderen Produkten durch mehrstündiges Erwärmen folgender aus Filix-Extrakt isolierter Substanzen mit Natronlauge und Zinkstaub auf 100°: Albaspidin $\left(OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\text{———}CO}{CH(CO\cdot C_3H_7)\cdot CO}>CH\right)_2 CH_2$ (Syst. No. 736) (BOEHM, *A.* **318**, 269), Aspidin, Formel I, (Syst. No. 886) (B., *A. Pth.* **38**, 53; *A.* **329**, 323, 336), Flavaspidsäure, Formel II, (Syst. No. 887) (B., *A. Pth.* **38**, 53; *A.* **318**, 282), Filixsäure $C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865) (B., *A. Pth.* **38**, 53; *A.* **302**, 173; **307**, 256); ferner ebenso aus „Filicinsäurebutanon" $C_{12}H_{16}O_4$ (S. 885) (B., *A.* **318**, 231). — Farblose Würfel oder unregelmäßige Oktaeder (aus absol. Alkohol); F: 213—215° (Bräunung); bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt sublimierend; löslich in 70 Tln. siedendem Wasser und 10 Tln. siedendem Alkohol, schwer in Äther und Eisessig, fast unlöslich in kaltem

I. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\text{———}CO}{CH(CO\cdot C_3H_7)\cdot CO}>CH\cdot CH_2\text{—}C_6(OH)(CO\cdot C_3H_7)(O\cdot CH_3)(CH_3)$ (Benzolring mit HO, $CO\cdot C_3H_7$, OH, CH_3, $CH_3\cdot O$)

II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C\text{———}CO}{C_3H_7\cdot CO\cdot C\text{———}CO}$ (mit $OC<>CH_2$) $>CH\cdot CH_2\text{—}$ Benzolring mit HO, CH_3, OH, HO, $CO\cdot C_3H_7$

Wasser und den anderen Lösungsmitteln (B., *A.* **307**, 256). Wird leicht von Sodalösung aufgenommen; reagiert stark sauer (B., *A.* **307**, 249, 256). — Filicinsäure zersetzt sich teilweise bei längerem Stehen ihrer Lösungen unter Gelbfärbung und Entwicklung des Geruchs nach Fettsäuren (B., *A.* **307**, 257). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (B., *A.* **307**, 256). Gibt bei der Oxydation ihres Kaliumsalzes mit 6%iger $KMnO_4$-Lösung in mäßiger Wärme Dimethylmalonsäure neben Essigsäure und Isobuttersäure (B., *A.* **307**, 250, 262). Wird von Natriumamalgam selbst bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen (B., *A.* **307**, 257). Beim Sättigen einer Lösung von Filicinsäure in Chloroform mit Chlor entsteht Tetrachlorfilicinsäure (s. u.) (B., *A.* **307**, 280). Die Bromierung mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig unter Eiskühlung führt zu Dibromfilicinsäure, mit überschüssigem Brom zu Tribrom- und wenig Tetrabromfilicinsäure; die in der eben hinreichenden Menge Kalilauge gelöste Filicinsäure wird von 6 Tln. Brom in Tetrabromfilicinsäure übergeführt (B., *A.* **307**, 265, 267, 272). Filicinsäure wird von 2 Mol.-Gew. PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur in Filicinsäuredichlorid $C_8H_8OCl_2$ (S. 150) übergeführt; daneben entsteht die Verbindung $C_8H_9O_2(O\cdot POCl_2)$ (Syst. No. 769), die sich aus Filicinsäure und $POCl_3$ ausschließlich bildet (B., *A.* **307**, 263). Beim Schmelzen von Filicinsäure mit KOH tritt geringe Zersetzung in Essigsäure, Isobuttersäure und einen die Fichtenspanreaktion gebenden Körper ein (B., *A.* **307**, 258). Filicinsäure liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge und Methyljodid nicht den Methyläther, sondern wahrscheinlich eine im Kerne methylierte Filicinsäure (F: 78°) (B., *A.* **307**, 260). Wird von Methyl- und Äthylalkohol mittels Chlorwasserstoffs in Monoalkyläther (Syst. No. 769) übergeführt (B., *A.* **307**, 258). Liefert in alkal. Lösung mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Formaldehyd Methylen-di-filicinsäure (Syst. No. 734) (B., *A.* **329**, 290). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung (Syst. No. 769) (B., *A.* **307**, 261). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol in alkoh. Lösung entsteht Bis-benzolazo-filicinsäure (Syst. No. 1978) (B., *A.* **318**, 242). — Filicinsäure ist nicht merklich giftig (B., *A. Pth.* **38**, 58; Straub, *A. Pth.* **48**, 23). — Durch $FeCl_3$ wird die verd. wäßr. Lösung der Filicinsäure rot, die konz. alkoh. rotbraun gefärbt (B., *A.* **307**, 256). Die mit farblosem Anilin versetzte alkoh. Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen rotviolett; krystallisierte Filicinsäure gibt, mit wenig Eisessig oder Acetanhydrid und Anilin erwärmt, allmählich eine smaragdgrüne Färbung (charakteristisch) (B., *A.* **307**, 257). — Die Salze der Filicinsäure sind sämtlich amorph, sehr unbeständig und fast alle leicht löslich in Wasser; nur Bleiessig und $HgCl_2$ erzeugen in der Lösung des Natriumsalzes voluminöse weiße Niederschläge (B., *A.* **307**, 257).

Äther und Ester der Filicinsäure s. Syst. No. 769.

Filicinsäuredichlorid $C_8H_8OCl_2 = ClC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH\cdot CO}}{>}C(CH_3)_2$ oder $OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CCl}{CH:CCl}}{>}C(CH_3)_2$ s. S. 150.

3.3.5.5-Tetrachlor-1.1-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Tetrachlorfilicinsäure $C_8H_6O_3Cl_4 = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2\cdot CO}{CCl_2\cdot CO}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Filicinsäure in wasserfreiem Chloroform mit Chlor (Boehm, *A.* **307**, 280). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83—84°. Nach Chloralhydrat riechend. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung. — Wird durch kaltes Wasser langsam, schneller beim Erwärmen, in CO_2 und symm. Tetrachlor-dimethyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) gespalten.

3.3- oder 3.5-Dibrom-1.1-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Dibromfilicinsäure $C_8H_8O_3Br_2 = C_6H_2O_3Br_2(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von Filicinsäure in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom unter Eiskühlung (B., *A.* **307**, 266). — Farblose Prismen (aus CS_2). F: 147° bis 148°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. — Sehr unbeständig an der Luft. Geht allmählich, sowie auch beim Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Eisessig in die Verbindung $C_8H_7O_3Br$ (?) (S. 858) über. Sodalösung spaltet unter Gelbfärbung sofort HBr ab.

3.3.5-Tribrom-1.1-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Tribromfilicinsäure $C_8H_7O_3Br_3 = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_2-CO}{CHBr\cdot CO}}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Tetrabromfilicinsäure bei Einw. von überschüssigem Brom auf trockne Filicinsäure oder eine nicht gekühlte Lösung derselben in Eisessig (B., *A.* **307**, 267). — Tafeln oder Prismen (aus siedendem CS_2). F: 132°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, reichlich in heißem Benzol unter teilweiser Zersetzung, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Geht durch Erwärmen mit Eisessig oder Kochen mit Wasser in die Verbindung $C_8H_7O_3Br$ (?) (S. 858) über. Sodalösung spaltet HBr ab.

3.3.5.5-Tetrabrom-1.1-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Tetrabromfilicinsäure $C_8H_6O_3Br_4 = OC<^{CBr_2 \cdot CO}_{CBr_2 \cdot CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Bildet sich in geringer Menge bei Einw. von überschüssigem Brom auf Filicinsäure, sowie aus Di- und Tribromfilicinsäure und Brom in alkoh. Lösung, am besten durch Einw. von 6 Tln. Brom auf 1 Tl. mittels wäßr. Kalilauge gelöster Filicinsäure (BOEHM, *A.* **307**, 271, 272). Bei der Einw. überschüssigen Broms auf die alkal. Lösung von „Filicinsäurebutanon" (S. 885) (B., *A.* **318**, 244). — Prismen und Tafeln (aus heißem Eisessig). F: 139°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (B., *A.* **307**, 272). — Verändert sich nicht an der Luft, zersetzt sich unter Gelbfärbung bei längerem Erhitzen auf 100° (B., *A.* **307**, 272). Längeres Kochen mit Eisessig liefert die Verbindung $C_8H_7O_3Br$ (?) (s. u.) (B., *A.* **307**, 273). Sodalösung zersetzt beim Erwärmen unter Bildung einer krystallisierten Säure $C_7H_7O_3Br$ (s. u.) (B., *A.* **307**, 273). Durch Einw. von 5—10%-iger Kalilauge entsteht außer dieser Säure Hexabrom-dimethyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794 bis 795) (B., *A.* **307**, 273). Die alkoh. Lösung der Tetrabromfilicinsäure reagiert nicht mit $FeCl_3$; aus Jodkaliumlösung macht sie Jod frei (B., *A.* **307**, 273).

Verbindung $C_8H_7O_3Br$ (?). *B.* Entsteht aus Di-, Tri- und Tetrabromfilicinsäure durch Kochen mit Wasser oder Eisessig, am besten aus Tribromfilicinsäure durch 8—10-stdg. Erwärmen mit 50 Tln. Eisessig im Wasserbade (B., *A.* **307**, 268). — Intensiv orangerote, kleine, quadratische Tafeln und Würfel (aus Eisessig). Zersetzt sich unter Verfärbung oberhalb 250°, schwer löslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton. — Wird durch Natriumamalgam in Filicinsäure zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren Dimethylmalonsäure.

Säure $C_7H_7O_3Br$. *B.* Bei der Spaltung der Tetrabromfilicinsäure durch Alkalien, sowie beim Behandeln derselben mit konz. Sodalösung (B., *A.* **307**, 274). — Farblose Prismen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus heißem Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 179—180°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung feuerrote Färbung. — Das Natriumsalz ist sehr unbeständig gegen $KMnO_4$. — $Ba(C_7H_6O_3Br)_2$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(3.4.5)*** $C_8H_{10}O_3 = OC<^{CO \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}>C(CH_3)_2$.

1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-oxim-(4), Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{11}O_3N = HO \cdot N:C<^{CO \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Man löst 20 g Dimethyldihydroresorcin (S. 559) in Kalilauge (10 g KOH in 60 ccm Wasser), fügt 15 g KNO_2 und dann unter Kühlung in einer Kältemischung verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure + 1 Tl. Wasser) hinzu, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird (HAAS, *Soc.* **91**, 1437). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 84—88° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich in Wasser, sehr wenig in Petroläther; beim Erwärmen der Lösungen erfolgt Zersetzung. Die wäßr. Lösung reagiert sauer, ist grünlichgelb und wird auf Zusatz von Alkali blau. — Wird von H_2O_2 zu $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure oxydiert. Nitrose Gase [aus As_2O_3 und Salpetersäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser)] erzeugen Nitro-dimethyl-dihydroresorcin (S. 563). Reduktion mit Schwefelammonium liefert Amino-dimethyl-dihydroresorcin (Syst. No. 1874). — $NH_4C_8H_{10}O_3N$. Rotviolette Platten (aus Benzol + wenig Methylalkohol). F: ca. 115° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen. — $KC_8H_{10}O_3N$. Blaue Tafeln (aus Alkohol).

3-Imid-4-oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_8H_{12}O_2N_2 = HO \cdot N:C<^{C(:NH) \cdot CH_2}_{CO \text{———} CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Man suspendiert 13 g Dimethyldihydroresorcin-monoimid (S. 560) in einer Lösung von 9 g KNO_2 in 50 ccm Wasser, kühlt mit einer Kältemischung und fügt 13 g konz. Salzsäure, mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, hinzu, bis Jodkaliumstärkepapier eine bleibende Reaktion zeigt (HAAS, *Soc.* **91**, 1444). — Violettblaue Schuppen (aus Alkohol), die beim Erhitzen unter Gasentwicklung verkohlen. Unlöslich in den meisten organischen Mitteln, löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen in Lösung oder in unreinem Zustand. Reduktion mittels Zinn und Salzsäure: H. Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure entsteht Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin. Die violettblaue wäßr. Lösung wird durch Eisensalz azurblau gefärbt. — $KC_8H_{11}O_2N_2$. Rote Tafeln (aus Alkohol + viel Chloroform). F: 82° (Zers.). Hygroskopisch und sehr zersetzlich.

3-Äthylimid-4-oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_{10}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot N:C<^{C(:N \cdot C_2H_5) \cdot CH_2}_{CO \text{———} CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei langsamem Zusatz von verd. Salzsäure zu einer Suspension von Dimethyldihydroresorcin-mono-äthylimid (S. 561) in wäßr. $NaNO_2$-Lösung (HAAS, *Soc.* **95**, 423). — Carminrote Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 152—153°

(Zers.). Wird im Vakuum unter Verlust des Wassers blau. Das Hydrat löst sich leicht mit blauer Farbe in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester; es löst sich in Benzol mit roter Farbe. — Wird von Zinn und Salzsäure zu 4-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) reduziert. Warme Kalilauge hydrolysiert zu Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin. $FeSO_4$ färbt die neutrale wäßr. Lösung blau.

1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-dioxim-(3.4) $C_8H_{12}O_3N_2$ = $HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda in Wasser zu einer mit Kältemischung gekühlten, wäßr.-alkoh. Lösung von Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin (HAAS, *Soc.* **91**, 1438). — Farblose Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 175—177° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigester, ziemlich in kaltem Wasser, heißem Äther, schwer in heißem Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Lösung in Alkali ist gelb. Die alkoh. Lösung wird durch $FeSO_4$ blau.

5-Imid-3.4-dioxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_8H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\C(:NH)\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Man suspendiert 2 g 3-Imid-4-oxim des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) in 50 ccm Alkohol, fügt eine Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,6 g Soda in Wasser hinzu und erwärmt (HAAS, *Soc.* **91**, 1446). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther, Petroläther. Die Lösung in Kalilauge ist orangegelb. $FeSO_4$ färbt die wäßr. Lösung rötlich violett.

1.1-Dimethyl-cyclohexantrioxim-(3.4.5) $C_8H_{13}O_3N_3$ = $HO\cdot N:C<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (HAAS, *Soc.* **91**, 1439). — Rötlichgraue Platten (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (Gasentwicklung). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in heißem Aceton, unlöslich in Essigester, Wasser. Die Lösung in Kalilauge ist gelb. In der alkoh. Lösung ruft $FeSO_4$ eine purpurfarbige Fällung hervor.

4-Diazid des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_8H_{10}O_2N_2$ = $(N_2)C<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ und sein **3-Imid** s. bei Diazo-dimethyl-dihydroresorcin, Syst. No. 2200.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6)*** $C_8H_{10}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\cdot CH(CH_3)\\CO\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CO$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol, 2.4-Dimethyl-phloroglucin $(CH_3)_2C_6H(OH)_3$, Bd. VI, S. 1116.

1.3.5.5-Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_8H_6O_3Cl_4$ = $Cl_2C<\begin{matrix}CO\cdot CCl(CH_3)\\CO\cdot CCl(CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Man verteilt trocknes 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116) in CCl_4 und leitet trocknes Chlor ein (SCHNEIDER, *M.* **20**, 415). — Tafeln (aus Ligroin) von campherartigem Geruch (SCH.). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 635; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 614). F: 44°; Kp_{26-28}: 149—150°; sehr leicht löslich in Ligroin und Benzol, löslich in Äther und Essigester (SCH.). — Wird von Wasser langsam angegriffen (SCH.). Liefert mit Zinnchlorür und Essigsäure 5-Chlor-2.4.6-trioxy-1.3-dimethyl-benzol (SCH.).

5. Trioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Methylfilicinsäure*** $C_9H_{12}O_3$ = $OC<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BOEHM, *A.* **329**, 296. — *B.* Beim Kochen von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(2)-dion-(4.6)-methyläther (Syst. No. 769) mit Jodwasserstoffsäure (HERZIG, WENZEL, EISENSTEIN, *M.* **24**, 111). Neben anderen Produkten durch Einw. von Zinkstaub und Natronlauge bei 100° auf Methylen-di-filicinsäure (Syst. No. 734) oder auf Aspidin (Syst. No. 886) oder auf Filixsäure (Syst. No. 4865) (B., *A.* **329**, 289, 291, 336). — Prismen oder Oktaeder (aus Methylalkohol oder Essigester), Prismen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 178—180° (B.), 180—181° (H., W., E.). Löslich in Alkohol, Wasser, mäßig löslich in Aceton, Essigester, sehr wenig in Äther, Benzol, Ligroin (B.). Löslich in Sodalösung unter Entwicklung von CO_2; wird aus alkal. Lösung durch CO_2 nicht gefällt (H., W., E.; vgl. hingegen B., *A.* **329**, 294). Die wäßr. Lösung gibt

mit $FeCl_3$ erst eine rotviolette Färbung; diese wird bald braun, und dann entsteht ein gelblicher Niederschlag (B.). — Beim Bromieren in Eisessig entsteht Dibrom-methyl-filicinsäure; mit überschüssigem Bromwasser entsteht Tribrom-methyl-filicinsäure (B.).

Methyläther der Enolform s. Syst. No. 769.

eso-Dibrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Dibrom-methylfilicinsäure $C_9H_{10}O_3Br_2 = C_6HO_3Br_2(CH_3)_3$. *B.* Durch Bromieren von Methylfilicinsäure in Eisessig (BOEHM, *A.* **329**, 295). — Farblose Prismen (aus CS_2). F: 142°.

3.5.5-Tribrom-1.1.3-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Tribrom-methylfilicinsäure $C_9H_9O_3Br_3 = OC<\frac{CBr(CH_3)\cdot CO}{CBr_2 \text{———} CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylfilicinsäure und überschüssigem Bromwasser (BOEHM, *A.* **329**, 295). — Farblose Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, ziemlich leicht in heißem Ligroin und Petroläther.

2. ***1.3.5-Trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6)*** $C_9H_{12}O_3 = OC<\frac{CH(CH_3)\cdot CO}{CH(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin $(CH_3)_3C_6(OH)_3$, Bd. VI, S. 1125.

1.3.5-Trichlor-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_9H_9O_3Cl_3 = OC<\frac{CCl(CH_3)\cdot CO}{CCl(CH_3)\cdot CO}>CCl\cdot CH_3$. *B.* Man verteilt trocknes 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin in CCl_4 und leitet trocknes Chlor ein (SCHNEIDER, *M.* **20**, 419). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 636; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 614). F: 49—50°; Kp_{26-28}: 141°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin; gegen kaltes Wasser vollkommen beständig (SCH.). — Bildet bei der Reduktion mit $SnCl_2$ in verd. Essigsäure 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin (SCH.).

1.3.5-Tribrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_9H_9O_3Br_3 = OC<\frac{CBr(CH_3)\cdot CO}{CBr(CH_3)\cdot CO}>CBr\cdot CH_3$. *B.* Zu 10 g trocknem 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin in 50 ccm Eisessig fügt man eine Lösung von 29 g Brom in 30 ccm Eisessig (HERZIG, POLLAK, ROHM, *M.* **21**, 504; vgl. BOEHM, *A.* **302**, 185). Aus Trimethylphloroglucin-monomethyläther (Bd. VI, S. 1126) (HE., P., R., *M.* **21**, 510) sowie aus Trimethylphloroglucin-monoäthyläther (Bd. VI, S. 1126) (HE., HAUSER, *M.* **21**, 873) in Eisessig und etwas mehr als 3 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung. — Prismen (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 633; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 615). F: 88° (HE., P., R.). — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ in verd. Essigsäure entsteht 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin (HE., P., R.). Beim Stehen mit alkoh. Kalilauge wird das Brom quantitativ abgespalten (HE., P., R.). Beim Kochen mit Acetanhydrid wird 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin-triacetat gebildet (HE., P., R.).

6. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexandion-(3.5), Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin*** $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin (S. 559) mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3380). Aus Dimethyl-O-acetyl-dihydroresorcin (Syst. No. 740) durch Erhitzen mit trocknem Natriumacetat oder durch längeres Erwärmen mit Pottasche oder Natrium in Äther oder Essigester (D., ST., B. **37**, 3380). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 36°. Kp: ca. 250°; Kp_{14}: 127—128°. Löslich in Soda. — Sehr beständig gegen Alkalien, durch Säuren leicht spaltbar in Essigsäure und Dimethyldihydroresorcin. Liefert mit Anilin ein Monoanil, mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{22}H_{24}N_4$ (Phenylhydrazon des Phenylpyrazolderivates, Syst. No. 3566). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung gelbrot. — $Cu(C_{10}H_{13}O_3)_2$. Blaue Krystalle. F: ca. 260°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Chloroform.

2. ***1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Tetramethylphloroglucin“*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}>CO$ bezw. $HC<\frac{C(OH)\cdot C(CH_3)_2}{CO \text{———} C(CH_3)_2}>CO$. *B.* Neben anderen Produkten durch Kochen von Phloroglucin mit je 6 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid, Abdestillieren des Methylalkohols und unveränderten Methyljodids und Wiederholen der Methylierung (SPITZER, *M.* **11**, 104, 287; vgl. MARGULIES, *M.* **9**, 1046). Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116) mit je 6 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid, neben 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion (REISCH, *M.* **20**, 493). Neben „Tetramethylphloroglucinaldehyd“ [1.1.3.3-Tetramethyl-

5-methylal-cyclohexantrion-(2.4.6)] (S. 884) durch Eindampfen der Verbindung $C_{21}H_{26}O_6$, d. i. $OC\langle\frac{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}\rangle CH\cdot CH:C\langle\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}\rangle CO$ (S. 909) mit verd. Kalilauge (HERZIG, WENZEL, REISMANN, *M.* **26**, 1383). „Tetramethylphloroglucin" entsteht ferner beim Behandeln des Methyläthers seiner Enolform [1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6)-methyläther; Syst. No. 769] mit Jodwasserstoffsäure (REISCH, *M.* **20**, 499). — Nadeln (aus Benzol oder Xylol). F: 187—188° (REISCH), 192° (H., W., REISM.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in absol. Methylalkohol (REISCH). Besitzt saure Eigenschaften; wird aus alkal. Lösung durch CO_2 nicht gefällt (H., W., EISENSTEIN, *M.* **24**, 112). Wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ schwach rotviolett gefärbt, ohne daß beim weiteren Zusatz des Chlorids eine Fällung eintritt (REISCH). — Die Lösung in verd. Ammoniak reduziert auch beim Erwärmen $AgNO_3$ nicht (REISCH). „Tetramethylphloroglucin" wird von 40%iger Salzsäure bei 200° in Diisopropylketon, Essigsäure, Isobuttersäure und CO_2 gespalten (SP., *M.* **11**, 287). Läßt sich durch Erhitzen mit Methyljodid und Kali in alkoh. Lösung in den Methyläther seiner Enolform überführen (H., W., EI.). Kondensiert sich mit „Tetramethylphloroglucinaldehyd" in Gegenwart von etwas HCl zu der Verbindung $C_{21}H_{28}O_6$ (H., W., REISM.). Gibt mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure bei 40°, durch mäßiges Erwärmen mit Formaldehyd und Kalilauge oder durch Kochen mit Wasser und Formaldehyd Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan $C_{21}H_{28}O_6$ (S. 908) (H., W., REISM.).

5.5-Dibrom-1.1.3.3-tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Dibromtetramethylphloroglucin" $C_{10}H_{12}O_3Br_2 = Br_2C\langle\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}\rangle CO$. *B.* Durch Einw. von Brom in Eisessiglösung auf „Tetramethylphloroglucin" (s. o.) oder den Methyläther seiner Enolform (Syst. No. 769) (HERZIG, THEUER, *M.* **21**, 859, 860). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 95°. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht das Acetat des 5-Brom-1.1.3.3-tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6).

7. 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Pentamethylphloroglucin" $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3.HC\langle\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}\rangle CO$ bezw. $CH_3\cdot C\langle\frac{C(OH)\cdot C(CH_3)_2}{CO —— C(CH_3)_2}\rangle CO$.

Zur Zusammensetzung vgl. SPITZER, *M.* **11**, 105. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Phloroglucin mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (SPITZER, *M.* **11**, 104; vgl. MARGULIES, *M.* **9**, 1046). Aus dem Methyläther seines Enols (Syst. No. 769) mit Jodwasserstoffsäure (REISCH, *M.* **20**, 497). — Kleine Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 114°; Kp: 261,6—263,8° (korr.) (SP.). Leicht löslich in Benzol (M.; SP.). Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (M.). — Zerfließt an der Luft zu einer dicken, sauren Flüssigkeit (SP.). Reduziert sofort $KMnO_4$-Lösung (M.). Wird durch längeres Überleiten von Luft in CO_2, Essigsäure und Diisopropylketon zerlegt (SP.). Nimmt in Alkohol oder Methylalkohol 2 Atome Brom auf; auf Zusatz von Wasser wird 1 Mol. HBr abgegeben (M.; SP.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° entstehen Propionsäure, Isobuttersäure, CO_2 und Diisopropylketon (SP.).

5-Brom-1.1.3.3.5-pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Brompentamethylphloroglucin" $C_{11}H_{15}O_3Br = CH_3\cdot BrC\langle\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}\rangle CO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine absol.-methylalkoholische Lösung von „Pentamethylphloroglucin" (SPITZER, *M.* **11**, 110). — Nädelchen. F: 75—76°. — Beim Kochen mit 1%iger Natronlauge entsteht Diisopropylketon.

8. 1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Hexamethylphloroglucin" $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C\langle\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}\rangle CO$.

Zur Zusammensetzung vgl. MARGULIES, *M.* **10**, 459. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Phloroglucin mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (SPITZER, *M.* **11**, 104; vgl. M., *M.* **9**, 1046). Aus 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1125) durch Kochen mit je 12 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat und CH_3I (REISCH, *M.* **20**, 492). — Nadeln (aus Petroläther), Spieße (aus Äther). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 637; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 616). F: 80°; Kp: 247,7° (korr.) (SP.). Unlöslich in Alkalien (M., *M.* **9**, 1048; SP.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 220° in Isobuttersäure, CO_2 und einen bei 83—86° siedenden Kohlenwasserstoff C_7H_{16} (Diisopropylmethan?) (M., *M.* **10**, 460). Beim Erhitzen mit 40%iger Salzsäure auf 190° entstehen CO_2, Diisopropylketon und Isobuttersäure (SP.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (M., *M.* **9**, 1048). — Physiologisches Verhalten: FRÄNKEL, *A. Pth.* **1908** Suppl., 186.

9. 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Tetraäthylphloroglucin" $C_{14}H_{22}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $HC\ll\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\\CO——C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Durch Verseifung des Äthyläthers der Enolform (Syst. No. 769), der neben anderen Verbindungen bei der Behandlung von Phloroglucin mit Äthyljodid und alkoh. Kali entsteht, mittels siedender Jodwasserstoffsäure (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 221, 882). — Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (KÖCHLIN, *M.* 9, 885; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 616). F: 209—212°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in verd. Alkohol und Essigsäure, etwas leichter in absol. Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten; verhält sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure (H., Z., *M.* 9, 884, 886). — Brom erzeugt zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{21}O_3Br$ (s. u.) (H., Z., *M.* 9, 889; 10, 735). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (H., Z., *M.* 9, 898). — Physiologisches Verhalten: FRÄNKEL, *A. Pth.* 1908 Suppl., 185.

5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Bromtetraäthylphloroglucin" $C_{14}H_{21}O_3Br = BrHC<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $BrC\ll\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\\CO——C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von „Tetraäthylphloroglucin" in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Brom entstehen zwei isomere Bromderivate, die man der fraktionierten Krystallisation aus warmem Petroläther (Kp: 60—90°) unterwirft, aus dem sich die α-Form zuerst abscheidet (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 736).

α-Form. Oktaederähnliche Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bipyramidal (HOCKAUF, *M.* 10, 738; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 617). F: 85—88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, in Benzin und Chloroform weniger löslich als die β-Form. Geht beim Erhitzen mit Alkalien in β-Form über.

β-Form. Nädelchen. F: 115—118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird beim Erhitzen mit Alkohol, Benzol, Benzin oder Essigsäure in die α-Form umgewandelt. — Liefert mit Brom dasselbe Dibromderivat (s. u.) wie die α-Form. Mit Äthyljodid entstehen „Tetraäthylphloroglucin" und wenig „Jodtetraäthylphloroglucinäthyläther" [Äthyläther des 5-Jod-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6)]. — $NaC_{14}H_{20}O_3Br$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{14}H_{20}O_3Br$.

5.5-Dibrom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Dibromtetraäthylphloroglucin" $C_{14}H_{20}O_3Br_2 = Br_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Behandeln einer abgekühlten Lösung von α- oder β-„Bromtetraäthylphloroglucin" in wäßr. Alkohol mit Brom (HERZIG, ZEISEL, *M.* 10, 753). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—82° (H., Z., *M.* 10, 754). — Wird von Zink und Essigsäure zu „Tetraäthylphloroglucin" reduziert (H., Z., *M.* 10, 756). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen β-„Bromtetraäthylphloroglucin", symm. Tetraäthyl-aceton, CO_2 und Oxalsäure (H., Z., *M.*, 10, 761; 14, 378). Mit siedendem Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des 5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) (H., Z., *M.* 10, 756).

10. 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Pentaäthylphloroglucin" $C_{16}H_{26}O_3 = C_2H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$ bezw. $C_2H_5\cdot C\ll\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\\CO——C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phloroglucin mit Äthyljodid und alkoh. Kali (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 221, 882, 893). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei etwa 91—94°; löslich in Kalilauge (H., Z., *M.* 9, 222). Verhält sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure (H., Z., *M.* 9, 893). — Bei mehrwöchigem Stehen in Sauerstoff entstehen CO_2, Propionsäure, symm. Tetraäthyl-aceton und wenig Diäthylmalonsäure (ULRICH, *M.* 13, 247). — Physiologisches Verhalten: FRÄNKEL, *A. Pth.* 1908, Suppl., 185.

11. 1.1.3.3.5.5-Hexaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), „Hexaäthylphloroglucin" $C_{18}H_{30}O_3 = (C_2H_5)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(C_2H_5)_2\\CO\cdot C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid und alkoh. Kali auf Phloroglucin, neben anderen Produkten (HERZIG, ZEISEL, *M.* 9, 882, 895). — Große Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 65—68°; Kp_{27}: 200—205° (H., Z.). Unlöslich in Kalilauge (H., Z.). — Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert (H., Z.). — Physiologisches Verhalten: FRÄNKEL, *A. Pth.* 1908 Suppl., 186.

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C \langle {CH \cdot CO \atop CO \cdot CH_2} \rangle CO$.

2.5.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(1)-trion-(3.4.6) (?) $C_7H_3O_3Cl_3 = CH_3 \cdot C \langle {CCl \cdot CO \atop CO \cdot CCl_2} \rangle CO$ (?). *B.* Durch Einw. von Chlor auf das salzsaure 3-Chlor-5-amino- oder 5-Chlor-3-amino-2-methyl-hydrochinon (Syst. No. 1869) in Eisessig (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 273, 319). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Benzol + Benzin oder Äther + Benzin). F: 77—78°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Eisessig, Alkohol, schwer in Benzin; langsam löslich in Sodalösung. — Zersetzt sich mit kaustischem Alkali. Macht in essigsaurer Lösung aus KI Jod frei. Wird in äther. Lösung durch Zink und HCl in 3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-1-methyl-benzol (?) übergeführt.

2. 1-Methyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{11}H_{14}O_3 = HC \langle {C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \atop CO \text{———} CH(CO \cdot CH_3)} \rangle CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung von flüssigem oder festem Methylen-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 812) unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2159). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, löslich in Äther, CS_2, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin. — Geht beim Stehen mit HCl in Chloroform an der Luft in 4.6-Diacetyl-m-kresol (OH = 1) über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung.

Verbindung $C_{11}H_{15}O_2N$ (vielleicht $HC \langle {C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \atop CO \cdot C[:C(NH_2) \cdot CH_3]} \rangle CH_2$). *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine eisgekühlte alkoh. Lösung von 1-Methyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2161). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol und Alkohol, wenig in heißem Äther und Wasser. Reagiert in wäßr. Lösung alkalisch. — Das Chloroplatinat schmilzt bei 225—230°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. 1-Methyl-2.4-diäthylon-cyclohexadien-(2.6)-on-(5) $C_{11}H_{12}O_3 = HC \langle {C(CH_3) \cdot C(CO \cdot CH_3) \atop CO \text{—} CH(CO \cdot CH_3)} \rangle CH$ ist desmotrop mit 5-Oxy-2[1].4[1]-dioxo-1-methyl-2.4-diäthyl-benzol $HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$, Syst. No. 776.

2. Verbindung $C_{12}H_{14}O_3 = H_2C \langle {CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CO} \rangle C : C \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Succinylobernsteinsäurediäthylester, Syst. No. 1353a.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. 1[1].3[1].5[1]-Trioxo-1.3.5-trimethyl-benzol, Trimesintrialdehyd, Mesitylentrialdehyd $C_9H_6O_3 = C_6H_3(CHO)_3$. *B.* Aus dem Hexaacetat (s. u.) mit siedender 4%iger Salzsäure (BIELECKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1908**, 32; *C.* **1908** I, 1623). — Krystalle. F: 94°.

Hexaacetat $C_{21}H_{24}O_{12} = C_6H_3[CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_3$. *B.* Zu einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 150 g Acetanhydrid und 50 g Eisessig fügt man erst nach und nach 25 g konz. Schwefelsäure und 2,5 g Mesitylen und darauf im Laufe von 5—6 Stdn. bei 0° 12 g Chromsäure; man gießt auf Eis, filtriert, extrahiert das Filtrat mit Äther, neutralisiert mit Soda und destilliert den Äther ab (B., *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1908**, 31; *C.* **1908** I, 1623). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 125—126° (korr.).

2. $1^1.1^2.1^3$-Trioxo-1-butyl-benzol, Methyl-phenyl-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-phenyl-butan $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *Darst.* Man versetzt eine siedende Lösung von 32 g Benzoylaceton und 26 g p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol mit 6 ccm Natronlauge (D: 1,36), kühlt nach beendigter heftiger Reaktion ab und vermischt mit 550 ccm Äther, filtriert, versetzt das Filtrat, das die Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 1769) enthält, mit 225 ccm verd. Schwefelsäure (D: 1,16) und 75 ccm Wasser und schüttelt mit Äther aus (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3314). — Rotgelbes Öl. Kp_{29}: 146° bis 147°; Kp_{23-24}: 137—138°; unlöslich in Wasser, mischbar mit fast allen organischen Mitteln; sehr hygroskopisch und zersetzlich (S., R.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung, Kupferacetat und sogar Kupfersulfatlösung stark (S., R.). Bildet in benzolischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin das Polymerisationsprodukt $C_{20}H_{16}O_6$ (s. u.) und die Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ (s. u.) (S., R.; S., WOLFF, *B.* **36**, 3232). Addiert sehr rasch Wasser zu einem Monohydrat, (s. u.) (S., R.). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat 4-Oxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3510) (S., R.). Addiert Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin unter Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 827) (S., W.). Reagiert nur mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazid (S., R.). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Phenylendiamin in alkoh.-essigsaurer Lösung unter Bildung des entsprechenden Phenyl-acetyl-chinoxalins (Syst. No. 3573) (S., R.). Gibt mit Phenylhydrazin in der Kälte das Monophenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, während in der Hitze mit überschüssigem Phenylhydrazin das 4-Benzolazo-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) entsteht (S., R.). — Besitzt scharf beißenden Geschmack und färbt die Haut braun (S., R.). Gibt, mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure geschüttelt, eine violette Färbung (S., R.).

Monohydrat des Methyl-phenyl-triketons $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von Methyl-phenyl-triketon an der Luft oder bei Zusatz von wenig Wasser zur Lösung des Triketons in Alkohol oder Eisessig (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3315). — Farblose Krystalle. Schmilzt zwischen 54—58° unter Rotfärbung und Übergang in die wasserfreie Verbindung. Unlöslich in Wasser.

Bariumsalz $Ba_2C_{30}H_{26}O_{12}$. *B.* Aus Methyl-phenyl-triketon und Bariumcarbonat in wäßr. Alkohol (SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3226). — Gelbes amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (dimeres Methyl-phenyl-triketon). *B.* Neben einer Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ (s. u.) durch Zusatz von wenig Piperidin zu einer gekühlten Lösung des Triketons in Benzol (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3319; S., WOLFF, *B.* **36**, 3232). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202°; schwer löslich in Alkohol, Wasser und Benzol; löslich in Alkalien und Ammoniak mit intensiv gelber Farbe (S., R.). Reduziert nicht (S., W.).

Semicarbazon der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. o.), $C_{21}H_{19}O_6N_3 = C_{20}H_{16}O_5{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 265° (Zers.); löslich in Alkali mit gelber Farbe (S., W., *B.* **36**, 3232).

Phenylhydrazon der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. o.), $C_{26}H_{22}O_5N_2 = C_{20}H_{16}O_5{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 241°; löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (S., W., *B.* **36**, 3232).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$. *B.* Bei der Behandlung von Methyl-phenyl-triketon mit Piperidin in Benzollösung, neben der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ (s. o.) (SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3232). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Wasser.

Semicarbazon der Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ (s. o.), $C_{21}H_{17}O_5N_3 = C_{20}H_{14}O_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 239°; leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich bezw. unlöslich (S., W., *B.* **36**, 3233).

Phenylhydrazon der Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ (s. o.), $C_{26}H_{20}O_4N_2 = C_{20}H_{14}O_4{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 232°; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in Schwefelsäure mit tiefroter Farbe (S., W., *B.* **36**, 3233).

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-phenyl-butan, α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure bis zur neutralen Reaktion in eine alkoholische, 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat enthaltende Lösung von Benzoylaceton (S. 680) (CERESOLE, *B.* **17**, 815). — *Darst.* Man läßt bei 10—15° unter fortwährendem Rühren in eine Lösung von 100 g Benzoylaceton in 310 g Eisessig eine konz. wäßr. Lösung von 46 g $NaNO_2$ langsam eintropfen (wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf); nach 1—2-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur fällt man mit Eiswasser, kühlt gut ab und sammelt die allmählich sich ausscheidenden Krystalle (WOLFF, *A.* **325**, 136). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 124—126° (W.), 123,5—124° (C.). Unlöslich im kalten Wasser und Ligroin, leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht in Aceton; löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (C.). — Gibt mit Hydrazin 4-Nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol

(Syst. No. 3482) (W., *A.* **325**, 194; Sachs, Alsleben, *B.* **40**, 672), mit Arylhydrazinen analoge Verbindungen (S., A.). Mit Semicarbazid liefert es 4-Nitroso-3-methyl-5-phenyl-1-carbaminyl-pyrazol (S., A.).

α-Oxo-β.γ-dioximino- oder γ-Oxo-α.β-dioximino-α-phenyl-butan $C_{10}H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$[1]). *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton mit 2 Mol.-Gew. freiem und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin 24 Stdn. stehen und erwärmt schließlich kurze Zeit (Ceresole, *B.* **17**, 815). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 179°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, in Ammoniak nur, wenn es konz. und im Überschuß vorhanden ist.

Monosemicarbazon des Methyl-phenyl-triketons $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-phenyl-triketon in alkoh. und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (Sachs, Röhmer, *B.* **35**, 3308, 3317). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 190°. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther.

3. $1^1.1^2.1^4$ oder $1^1.1^3.1^4$-Trioxo-1-amyl-benzol, α.β.δ. oder α.γ.δ-Trioxo-α-phenyl-pentan $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

Trioxim, α.β.δ oder α.γ.δ-Trioximino-α-phenyl-pentan $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus der wäßr.-alkal. Lösung des 3-Oximino-5-methyl-2-phenyl-pyrrolenins bezw. 3-Oximino-2-methyl-5-phenyl-pyrrolenins (Syst. No. 3185) durch viel überschüssiges Hydroxylamin (Angelico, *R. A. L.* [5] **14 I**, 701). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). — Beim kurzen Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht das Isoxazolderivat $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (Syst. No. 4280). Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sich Wasser ab unter Bildung des Furazanderivats $C_{11}H_{11}O_2N_3$ (Syst. No. 4549).

4. Trioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***$1^1.1^3.1^5$-Trioxo-1-hexyl-benzol, α.γ.ε-Trioxo-α-phenyl-hexan, α-Acetyl-α′-benzoyl-aceton*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man gibt zu 2-Methyl-6-phenyl-γ-pyron (Syst. No. 2465) in siedendem Wasser Barytwasser und zersetzt das erhaltene Salz mit verd. Salzsäure (Ruhemann, *Soc.* **93**, 1283). — Bräunliche Nadeln (aus Petroläther). F: 106—107°. Schwer löslich in CS_2, Äther, kaltem Alkohol, heißem Petroläther, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe; unlöslich in Sodalösung. — Durch Einw. von NH_3 entsteht 2-Methyl-6-phenyl-γ-pyridon (Syst. No. 3115). Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung

```
     N·N(C6H5)\   /N(C6H5)·N
     ‖         \C/          ‖
C6H5·C———CH2/   \CH2————C·CH3
```
(Syst. No. 4023).

2. ***$1^1.1^3.1^{21}$-Trioxo-1-[1^2-ätho-butyl]-benzol, α-Acetyl-α-benzoyl-aceton, Diacetyl-benzoyl-methan, ω.ω-Diacetyl-acetophenon*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen[2]). *B.* Entsteht neben dem bei 103° schmelzenden Benzoat der Enolform $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ aus Natriumacetylaceton (Nef, *A.* **277**, 68) oder Kaliumacetylaceton (Claisen, *A.* **277**, 200) und Benzoylchlorid in Äther. Bei 12-stdg. Stehen von Natriumbenzoylaceton, verteilt in 5 Tln. absol. Äther, mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid, neben dem vorherrschenden β-Acetoxy-α-benzoyl-α-propylen $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Nef, *A.* **277**, 60). — *Darst.* Man erwärmt die mit 159 g pulverisierter entwässerter Soda versetzte Lösung von 50 g Acetylaceton in 100 ccm Äther 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, trägt dann während $^3/_4$ Stdn. 70 g Benzoylchlorid in die siedende Lösung ein und erwärmt noch 2 Stdn. lang; nach dem Erkalten fügt man zum Rückstand Eiswasser und fällt die durch einen Luftstrom von Äther befreite, eisgekühlte wäßr. Lösung mit Essigsäure (Cl., *A.* **291**, 63). — Prismatische Tafeln. F: 35°; Kp_{22}: 167° (Nef). Zeigt in unterkühltem bezw. geschmolzenem Zustand: D_{15}^{15}: 1,1516; D_{25}^{25}: 1,1448; D_{35}^{35}: 1,1393; D_{80}^{80}: 1,1246; D_{90}^{90}: 1,1225; D_{100}^{100}: 1,1220 (Perkin, *A.* **291**, 65). Unlöslich in Wasser, kaltem Ligroin, leicht löslich in Petroläther und in den anderen organischen Solvenzien (Nef; Cl., *A.* **277**, 201).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] konnte Ponzio (*G.* **52 II**, 145) *die Angaben von* Ceresole *nicht bestätigen.* P. erhielt bei der Oximierung des α-Isonitroso-α-benzoyl-acetons ein Gemisch zweier isomerer Methyl-benzoyl-glyoxime, F: 135° und 193—194° (Zers.).

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben Scheiber, Herold (*A.* **405**, 326) durch Ozon-Spaltung in Chloroform nachgewiesen, daß der Verbindung die Formel $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot CH_3)_2$ zukommt: daneben findet sich vielleicht in untergeordneter Menge $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):C(OH)\cdot CH_3$.

$n_\alpha^{31,6}$: 1,55473; $n_D^{31,6}$: 1,56164; $n_\gamma^{31,6}$: 1,57709; n_α^{99}: 1,52343; n_γ^{99}: 1,54787 (P., *A.* **291**, 64). Leicht löslich mit gelber Farbe in wäßr. Alkalien, Ammoniak und neutralen Alkalicarbonaten, unlöslich in $NaHCO_3$-Lösung (NEF; CL., *A.* **277**, 201). — Wird durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge oder bei mehrtägigem Stehen mit der zur Lösung eben ausreichenden Menge wäßr. Ammoniaks in Benzoylaceton und Essigsäure bezw. Acetamid zerlegt (CL., *A.* **277**, 203); gibt entsprechend beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Anilin Acetanilid und Benzoylaceton (CL., *A.* **291**, 99). Diacetyl-benzoyl-methan liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Essigester + Kaliumcarbonat das bei 103° schmelzende, in Gegenwart von Pyridin jedoch hauptsächlich das bei 63° schmelzende Benzoat der Enolform $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (CL., *A.* **291**, 106). — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt (NEF, *A.* **277**, 61). — $Cu(C_{12}H_{11}O_3)_2$. Blaue Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 228° (Zers.) (NEF); F: 224—225°; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$ (CL., *A.* **277**, 201). — Verbindung von Diacetyl-benzoyl-methan mit Triäthylamin $C_{12}H_{12}O_3 + C_6H_{15}N$. Hellgelb. F: 55—58° (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 53).

α-Acetyl-α-[3.5-dinitro-benzoyl]-aceton, 3.5-Dinitro-ω.ω-diacetyl-acetophenon $C_{12}H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton, 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 294; **69**, 456). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer in Ligroin. — Bei der Einw. von NH_3 oder fixem Alkali wird 3.5-Dinitro-benzoesäure abgespalten. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

3. ***$1^1.4^1.4^3$-Trioxo-1-äthyl-4-butyl-benzol, p-Acetyl-benzoylaceton, 4.ω-Diacetyl-acetophenon*** $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten durch längeres Kochen des Terephthalyl-bis-acetessigesters $C_6H_4[CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 1383) mit Wasser oder 20%iger Schwefelsäure (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 129). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 118,5°.

4. ***$1^1.3^1.5^1$-Trioxo-1.3.5-triäthyl-benzol, 1.3.5-Triacetyl-benzol*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_3(CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Alkoholfreies Natriumäthylat, mit der 10-fachen Menge trocknen Äthers übergossen, wird im Kältegemisch mit 1 Mol.-Gew. Aceton und 1 Mol.-Gew. Äthylformiat versetzt; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Natriumsalz des Acetessigaldehyds (Bd. I, S. 767) aus, das man in möglichst wenig Eiswasser löst; die wäßr. Lösung wird durch Eisessig neutralisiert, worauf sich bei mehrstündigem Stehen 1.3.5-Triacetylbenzol abscheidet (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1145). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 162—163°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. — Wird von Salpetersäure zu Trimesinsäure oxydiert.

5. **$1^1.1^4.1^{31}$-Trioxo-1-[1^3-ätho-pentyl]-benzol, α-Phenacyl-α-acetyl-aceton** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Zu 40 g Acetylaceton fügt man die alkoh. Lösung von 9,2 g Natrium und 80 g ω-Brom-acetophenon, erwärmt bis zum Eintritt neutraler Reaktion, fällt mit Kupferacetat und zerlegt die Kupferverbindung durch verd. Schwefelsäure (MARCH, *C. r.* **133**, 46; **134**, 843; *A. ch.* [7] **26**, 349). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 57—58°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther; löslich in konz. Sodalösung mit gelber Farbe. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv rot. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-furan (Syst. No. 2465). Wird durch Natronlauge in Essigsäure und Phenacylaceton (S. 687) gespalten. Gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit gesättigtem alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3185). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 3.5-Dimethyl-4-phenacyl-isoxazol (Syst. No. 4280) bezw. dessen Oxim, bei der Einw. von Semicarbazid 3.5-Dimethyl-4-phenacyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3569), bei der Einw. von Phenylhydrazin 3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-phenacyl-pyrazol. — $Cu(C_{13}H_{13}O_3)_2$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Chloroform oder heißem Alkohol). F: 219—220°; unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in Benzol, kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

6. **$2^1.4^1.6^1$-Trioxo-1.3.5-trimethyl-2.4.6-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triacetyl-mesitylen** $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_6(CO\cdot CH_3)_3$.

$2^2.4^2$-Dichlor-$2^1.4^1.6^1$-trioxo-1.3.5-trimethyl-2.4.6-triäthyl-benzol, 2-Acetyl-4.6-bis-chloracetyl-mesitylen $C_{15}H_{16}O_3Cl_2 = (CH_3)_3C_6(CO\cdot CH_3)(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Man trägt 27 g $AlCl_3$ in eine Lösung von je 9 g eso-Acetyl-mesitylen (S. 332) und Chloracetylchlorid in 80 g CS_2 ein, läßt die Mischung 3 Stdn. im direkten Sonnenlicht stehen und erwärmt 1 Stde., dunstet CS_2 ab und trägt in Eiswasser ein (KUNCKELL, HILDEBRANDT, *B.* **34**, 1827). — Derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. — Wird von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung in 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoesäure übergeführt.

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Trioxohydrinden, Indantrion, Triketohydrinden $C_9H_4O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CO$.

β-Oxim, 1.3-Dioxo-2-oximino-hydrinden $C_9H_5O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$. *B.* Eine Lösung von 1.3-Dioxo-hydrinden in verd. Natronlauge wird mit $NaNO_2$ versetzt und dann in verd. Schwefelsäure gegossen (WISLICENUS, *A.* **246**, 353). — Dreieckige Blättchen (aus Eisessig). F: 197—198° (Zers.); löslich in Alkalien (W.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung ist gelblich und reagiert sauer (HANTZSCH, BARTH, *B.* **35**, 222). Elektrische Leitfähigkeit der freien Verbindung und Hydrolyse des Natriumsalzes: H., BA. Konstitution der Salze: H., *B.* **42**, 966.

α.γ-Dioxim, 2-Oxo-1.3.dioximino-hydrinden, 1.3-Dioximino-hydrindon-(2) $C_9H_6O_3N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\\C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus in Alkohol gelöstem β-Hydrindon und 2 Mol.-Gew. Isoamylnitrit in Gegenwart von Salzsäure (HEUSLER, SCHIEFFER, *B.* **32**, 32). — Gelblichweißes krümliges Pulver. F: 233° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol; löslich in Natronlauge mit gelbroter Farbe.

Trioxim, Trioximinohydrinden $C_9H_7O_3N_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\\C(:N\cdot OH)\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.3-Dioxo-2-oximino-hydrinden und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 75). — Flocken (aus heißem Wasser). F: 197° (Gasentwicklung). Unlöslich in Äther, Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$

1. ***1.2.3-Trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}$.

4.4-Dichlor-1.2.3-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_4O_3Cl_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CO\\CCl_2\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Man übergießt 6 g salzsaures 1.2-Dioxy-3-amino-naphthalin (Syst. No. 1869) mit 6 g konz. Salzsäure und 48 g Eisessig und leitet unter Kühlung Chlor ein; nach einigen Stunden wird in Wasser gegossen, wobei sich das Triketon langsam ausscheidet (ZINCKE, NOACEK, *A.* **295**, 15). — Prismen (aus Eisessig + Salzsäure oder aus Salpetersäure), $2H_2O$ enthaltend. F: 99° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, viel weniger in Benzol und Benzin. — Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt. Wird von Chlorkalk zu Phthalsäure oxydiert, von $SnCl_2$ zu 1.2.3-Trioxy-naphthalin reduziert. Wird von konz. Schwefelsäure in Isonaphthazarin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot OH\\CO\cdot C\cdot OH\end{smallmatrix}$ übergeführt. Mit o-Phenylendiamin bildet sich 9.9-Dichlor-10-oxo-ang.-naphthophenazin-dihydrid-(9.10), s. nebenst. Formel.

[Strukturformel: Cl_2C, C, $\ddot{O}$, N, N]

2. ***1.2.4-Trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2), Syst. No. 778.

3.3-Dichlor-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_4O_3Cl_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CCl_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3226; **21**, 2379). — Dicke Nadeln (aus salpetersäurehaltiger Essigsäure) mit 1 H_2O, das bei 100° entweicht. F: 105°. — Regeneriert beim Kochen mit Wasser das Chloroxynaphthochinon. Geht durch Lösen in Soda oder beim Kochen mit HCl-haltigem Wasser in die Säure $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)(CO_2H)\\CO\end{smallmatrix}>CCl_2$ (Syst. No. 1411) über.

3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_4O_3ClBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CClBr\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine kalte essigsaure Lösung von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) oder beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3226; **21**, 2379). — Nadeln mit 1 H_2O, die bei 100° partielle Zersetzung erleiden. F: 104—105°. — Beim Kochen

mit Wasser entstehen 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) und 2-Chlor-2-brom-indandion-(1.3.) (S. 697). Löst sich in Soda unter Bildung der Säure $C_6H_4<{C(OH)(CO_2H) \atop CO}>CClBr$. Liefert mit Anilin das Anilinsalz des 3-Chlor-2-oxy-naphthochinons-(1.4).

3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{10}H_4O_3Br_2$ = $C_6H_4<{CO\cdot CO \atop CO\cdot CBr_2}$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine Lösung von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 778) oder 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) in 50%iger Essigsäure (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3220; **21**, 2379). — Nadeln [aus einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure (D: 1,2)] mit 1 H_2O. Erleidet bei 100° partielle Zersetzung. F: 114—115° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroin. Löslich in Alkalien. — Wandelt sich beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure in 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) um. Beim Kochen mit Wasser entsteht neben dem Bromoxynaphthochinon 2.2-Dibrom-indandion-(1.3) (S. 698). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung entsteht 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Verd. alkoh. Alkalilauge spaltet unter Bildung von 2-Brom-indandion-(1.3); bei der Einw. von kalter verd. Sodalösung entsteht die Säure $C_6H_4<{C(OH)(CO_2H) \atop CO}>CBr_2$.

3. ***1.3.2¹-Trioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methylal-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-hydrinden-β-aldehyd*** bezw. ***1.3-Dioxo-2-oxymethylen-hydrinden, 2-Methenol-indandion-(1.3)*** $C_{10}H_6O_3$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. Indandion-(1.3) mit 1 Tl. Orthoameisensäureester und 3 Tln. Essigsäure und Zusatz einer geringen Menge Wasser zur erkalteten und filtrierten Flüssigkeit (ERRERA, *G.* **32** II, 330; **33** I, 417). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Essigsäure). Schmilzt wasserfrei bei 141—142°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht auch in Wasser, besonders in der Wärme. Geht in diesen Solvenzien leicht in Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] $C_{19}H_{10}O_4$ (S. 901) über. Rötet Lackmus, zersetzt Carbonate. — Reagiert mit Indandion-(1.3) unter Bildung von Methenyl-bis-[indandion-(1.3)]. — $NH_4C_{10}H_5O_3$. Gelbe Nädelchen. Geht bei 100° in 2-Aminomethen-indandion-(1.3) über. — $NaC_{10}H_5O_3$. Gelbe Kryställchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Wasser. — $Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. — Silbersalz. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1.3-Dioxo-2-iminomethyl-hydrinden, 2-Iminomethyl-indandion-(1.3) bezw. **1.3-Dioxo-2-aminomethylen-hydrinden, 2-Aminomethen-indandion-(1.3)** $C_{10}H_7O_2N$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CH:NH$ bezw. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes des 2-Methenol-indandions-(1.3) oder durch Einw. von NH_3 auf Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] (ERRERA, *G.* **33** I, 420). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 210° (*G.* **33** II, Berichtigungsverzeichnis) (Zers.). Leicht löslich in Alkalien unter Entwicklung von NH_3.

1.3-Dioxo-2-oximinomethyl-hydrinden, 2-Oximinomethyl-indandion-(1.3) bezw. **1.3-Dioxo-2-[hydroxylamino-methylen]-hydrinden, 2-[Hydroxylaminomethen]-indandion-(1.3)** $C_{10}H_7O_3N$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CH:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_4<{CO \atop CO}>C:CH\cdot NH\cdot OH$. *B.* Neben 1.3-Dioximino-hydrinden beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] in 15%iger wäßr. Kalilauge (etwa 25 Mol.-Gew. KOH) mit 8 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (ERRERA, *G.* **33** II, 153). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 205° (*G.* **33** II, Berichtigungsverzeichnis). Schwer löslich in Wasser und Benzin, leicht in Alkalien und Ammoniak. Die wäßr. Lösungen trüben sich unter Braungrünfärbung. — Kaliumsalz. Rote Nadeln. — Silbersalz. Roter Niederschlag.

3. **1.3.2¹-Trioxo-2-äthyl-hydrinden, 2-Äthylon-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-acetyl-hydrinden** $C_{11}H_8O_3$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Wurde bei der Einw. von Camphersäureanhydrid + Essigsäureanhydrid auf Indandion-(1.3) erhalten (MARCHESE, *G.* **37** II, 309). Bei der Einw. von Salzsäure auf die wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes der ω-Acetyl-acetophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1316) (SCHWERIN, *B.* **27**, 105). Durch Umlagerung von Acetonylidenphthalid $CH_3\cdot CO\cdot CH:C<{O \atop C_6H_4}>CO$ Syst. No. 2480) in Gegenwart von methylalkoholischem Natriummethylat (BÜLOW, DESENISS,

B. **39**, 2279). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phthalylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Natriumacetylaceton in Äther (durch Umlagerung des primär entstehenden Acetonylidenphthalids) (B., DE., *B.* **37**, 4381). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—110,5°; ziemlich löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol (B., DE., *B.* **37**, 4381), leicht in Chloroform (SCH.), schwer in Wasser (M.). In Natronlauge mit gelber Farbe löslich (SCH.); verhält sich bei der Titration mit Kalilauge mittels Phenolphthaleins als einbasische Säure; sehr beständig gegen kochende Alkalien; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung gelbrot (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3376, 3384). — $Cu(C_{11}H_7O_3)_2$. Sehr wenig löslich (DI., ST.).

4. 1.3.2¹-Trioxo-2-propyl-hydrinden, 2-[Propylon-(2¹)]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-propionyl-hydrinden $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht als Natriumsalz beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Phthalsäureester, Methyläthylketon und alkoh. Natriumäthylat (SCHWERIN, *B.* **27**, 109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Sublimierbar. Leicht löslich in Äther, siedendem Wasser und Alkohol. Löst sich mit gelber Farbe in Ammoniak, Soda und Alkalien. — $NaC_{12}H_9O_3$ (bei 120°).

5. 4-Phenyl-1-äthylon-cyclohexandion-(2.6), Phenyl-C-acetyl-dihydro-resorcin $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Phenyldihydroresorcin (S. 706) mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat oder aus Phenyl-O-acetyl-dihydroresorcin (Syst. No. 750) durch Umlagerung mittels Natriumacetats (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther. — Gibt mit Hypobromit oder mit H_2O_2 β-Phenylglutarsäure. Liefert mit Anilin ein Monoanil (Syst. No. 1604), mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{26}H_{24}N_4$ (Phenylhydrazon des Phenylpyrazolderivates, Syst. No. 3570). — $Cu(C_{14}H_{13}O_3)_2$. Graublaues Krystallpulver. Fast unlöslich in Alkohol, Äther.

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. 1.4.2¹-Trioxo-2-äthyl-naphthalin-dihydrid, 2-Acetyl-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\\CO\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) (Syst. No. 1877), gelöst in sehr verd. Salzsäure, und $FeCl_3$ (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1950). — Honiggelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 78° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen Solvenzien. Sehr zersetzlich.

2-Acetyl-naphthochinon-(1.4)-chlorimid-(4) $C_{12}H_8O_2NCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO——C\cdot CO\cdot CH_3\\C(:NCl)\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1), gelöst in verd. Salzsäure, und Chlorkalklösung (F., *B.* **28**, 1949). — Gelblichbraune Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***1-Methyl-3-benzyliden-cyclopentantrion-(2.4.5), 1-Methyl-3-benzal-cyclopentantrion-(2.4.5)*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\cdot CH_3\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch längeres Schütteln von Benzaldehyd mit 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) (S. 855) oder dessen Kondensationsprodukt mit Oxalester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\cdot CH_3\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 1354) in Gegenwart von verd. Alkalien (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1339). — Hellgelbe, schwach grünlich schimmernde Prismen (aus Methylalkohol). F: 194—195°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigester, Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Petroläther. Wird aus der tief gelben Lösung in Alkalien durch Säuren wieder gefällt.

2. ***1.3.2³-Trioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-hydrinden, 2-[Buten-(2¹)-ylon-(2³)]-indandion-(1.3)*** bezw. ***1-Oxy-3.2³-dioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-inden, 2-[Buten-(2¹)-ylon-(2³)]-inden-(1)-ol-(1)-on-(3)*** (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_4<\!\!{}^{CO}_{CO}\!\!>CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\!\!{}^{CO}_{C(OH)}\!\!>C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_6H_4(CO)_2CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1343) mit verd. Alkali (ERRERA, CASARDI, *G.* **35** I, 3). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 177—178°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen Solvenzien. Bildet rote Salze. — Aus der konz. Lösung in wäßr. Ammoniak scheidet sich das Monoimid $C_{13}H_{11}O_2N + 2H_2O$ (s. u.) ab. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht die Verbindung

HO·N:C——C:CH—CH
$C_6H_4\cdot C:N\cdot O\cdot C\cdot CH_3$
oder
HO·N:C——C—CH:CH
$C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot N:C\cdot CH_3$
(Syst. No. 4282).

Monoimid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4<\!\!{}^{C(:NH)}_{CO}\!\!>CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_4<\!\!{}^{CO}_{CO}\!\!>CH\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der konz. Lösung des 1.3.2³-Trioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-hydrindens in wäßr. Ammoniak (E., C., *G.* **35** I, 6). — Braune bis orangerote Krystalle mit 2 Mol. Wasser, das im Vakuum entweicht. F: 240° (Zers.). Schwer löslich in Aceton. — Beim Kochen mit Alkalien wird das Triketon zurückgebildet. Beim Kochen mit konz. Essigsäure entsteht die Verbindung [Strukturformel: Benzolring—CO—, Pyridinring mit N, ·CH_3] (Syst. No. 3187).

3. **1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dion-(3.4)** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C<\!\!{}^{C(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3}_{CO——CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man läßt auf 5 g 4-Oxo-2-methyl-5-benzal-3-acetyl-furan-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 2481) in Alkohol 1 g Piperidin einwirken und säuert die Lösung mit HCl an (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1390; vgl. R., *Soc.* **95**, 984 ff.[1])). — Rote Platten (aus Alkohol). F: 170° (Zers.) (R., M.). Schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (R., M.). — Löst sich in Alkali mit blauer Farbe unter Enolisierung (R., M.; R.). Bei längerer Einw. von Alkalien oder beim Erhitzen mit denselben wird 1-Methyl-4-phenyl-2-äthylon-cyclobutadien-(1.3)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1298) gebildet (R., M.).

4-Oxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_{14}H_{12}O_2(:N\cdot OH)$. Farblose Prismen (aus Äther + Petroläther). F: ca. 129—130°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser; löslich in Soda (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 686). — Gibt mit $FeCl_3$ olivgrüne Färbung.

4-Semicarbazon $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_{14}H_{12}O_2(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Krystalle (aus Eisessig + Wasser); Prismen (aus Alkohol). F: 208° (Zers.); unlöslich in Wasser, Benzol, Äther, löslich in siedendem Alkohol (R., *Soc.* **89**, 687).

4. **1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5)** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot HC<\!\!{}^{CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)}_{CH(CO\cdot CH_3)——CO}\!\!>CH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einleiten von trocknem HCl in die Chloroform-Suspension des vom Autor als Benzal-bis-acetylaceton angesehenen, nach KNOEVENAGEL, WERNER (*A.* **281**, 80) bereiteten Präparates [das aber wahrscheinlich als 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (Syst. No. 801) anzusprechen ist; vgl. den Artikel „Benzalbisacetylaceton (?)" auf S. 889] (K., *B.* **36**, 2145). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Ligroin). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure und Kalilauge. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120°. Liefert beim Erhitzen mit 5%iger alkoh. Kalilauge 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (S. 392) neben „Dimethylphenyl-m-biscyclohexenon" $C_{17}H_{16}O_2$ (S. 776), mit wäßr. Kalilauge (1:100) nur die letztere Verbindung. Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in neutraler wäßr.-alkoh. Lösung eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Prismen; F: 103—105°), bei Gegenwart von überschüssiger Soda eine isomere Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Krystalle; F: 190—193°). Einw. von NH_3: K., *B.* **36**, 2147.

---

[1]) Vgl. hierzu die Berichtigung in der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1439.

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. **α.β.γ-Trioxo-α.γ-diphenyl-propan, Diphenyltriketon** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man destilliert [Dibenzoyl-bromcarbin]-acetat (s. u.) im Vakuum (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3379). Das Hydrat (s. u.) entsteht, wenn man eine Lösung von 2 Tln. Isonitrosodibenzoylmethan in 10 Tln. Eisessig mit einer wäßr. Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$ erhitzt und das Produkt mit Wasser fällt (DE N., v. P.) oder bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Dibenzoylmethan in absol. Äther, wobei als Zwischenprodukt Isonitrosodibenzoylmethan auftritt (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1527, 1531); man entwässert es bei 60° (W., B.). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70° (DE N., v. P.), 66—67° (W., B.). Kp_{60}: 247—248°; Kp_{175}: 289° (DE N., v. P.). Äußerst hygroskopisch; leicht löslich, außer in Wasser (DE N., v. P.). In Eisessig mit gelber Farbe löslich (W., B.). — Reduziert Kupfersulfatlösung, FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (W., B.). Beim Schütteln der benzolischen Lösung mit konz. Schwefelsäure färbt sich letztere blau (DE N., v. P.). Natronlauge bewirkt Spaltung in Benzoesäure, Mandelsäure, Benzoin und CO_2 (DE N., v. P.). Liefert mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Monophenylhydrazon (?) (Syst. No. 1976), mit überschüssigem Phenylhydrazin beim Erwärmen in Alkohol 4-Benzolazo-1.3.5-triphenyl-pyrazol (Syst. No. 3784) (DE N., v. P.).

Monohydrat $C_{15}H_{10}O_3 + H_2O = (C_6H_5 \cdot CO)_2C(OH)_2$. *B.* s. o. bei Diphenyltriketon. Aus dem Triketon beim Versetzen seiner Eisessiglösung mit Wasser (DE N., v. P.). F: 90°.

β-Brom-β-acetoxy-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, [Dibenzoyl-bromcarbin]-acetat $C_{17}H_{13}O_4Br = (C_6H_5 \cdot CO)_2CBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 100 g Dibenzoylcarbinacetat und 57 g Brom in Chloroformlösung (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3378). — Krystalldrusen (aus Chloroform durch Ligroin). F: 101—102°. — Zerfällt beim Kochen seiner Lösungen oder beim Erhitzen für sich in Acetylbromid und Diphenyltriketon.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α.γ-diphenyl-propan, Isonitrosodibenzoylmethan $C_{15}H_{11}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO)_2C:N \cdot OH$. *B.* Aus 20 g Dibenzoylmethan, gelöst in 40 g $CHCl_3$, und 11—12 g Isoamylnitrit in Gegenwart von alkoh. Salzsäure unter Kühlung (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3378). Durch 1-stdg. Kochen des Bisnitrosodibenzoylmethans (S. 771) mit alkoh. Kalilauge oder Ammoniak (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1531). — F: 143—144° (W., B.), 146° (DE N., v. P.). — Zerfällt beim Stehen mit Natronlauge in Benzoesäure und Blausäure (W., B.).

β-Oxo-α.γ-dioximino-α.γ-diphenyl-propan $C_{15}H_{12}O_3N_2 = [C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)]_2CO$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Natriumäthylatlösung mit einer Lösung von Dibenzylketon in Äthylnitrit (WIELAND, *B.* **37**, 1145). — Hellgrünliche Blättchen (aus Chloroform). F: 133,5°. Löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Soda.

α.β.γ-Trioximino-α.γ-diphenyl-propan $C_{15}H_{13}O_3N_3 = [C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)]_2C:N \cdot OH$. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung von Isonitrosodibenzoylmethan mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Natriumacetat in wenig Wasser (DE NEUFVILLE, v. PECHMANN, *B.* **23**, 3387). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 185—186°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten Lösungsmitteln.

α.β.γ-Trioxo-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan, Phenyl-[4-nitro-phenyl]-triketon $C_{15}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine Suspension von 4-Nitro-dibenzoylmethan in Benzol unter starker Kühlung, neben dem Hydrat (s. u.), das man durch Erhitzen auf 75° entwässern kann (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1532). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol oder CS_2). F: 98—99°. In Eisessig mit gelber Farbe löslich. Färbt in Benzollösung konz. Schwefelsäure tiefblau, ohne Lösungsmittel zuerst gelb, schließlich dunkelkirschrot. — Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung ein unter Bildung von p-Nitro-benzoesäure und einem rotgelben Harz.

Monohydrat $C_{15}H_9O_5N + H_2O = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schneeweiß. Schmilzt gegen 100°.

2. **α.β.γ-Trioxo-α.δ-diphenyl-butan, Phenyl-benzyl-triketon** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α.δ-diphenyl-butan, ω-Isonitroso-ω-phenacetyl-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenacetyl-acetophenon (S. 773)

in Chloroformlösung durch Isoamylnitrit unter Einw. von alkoh. Salzsäure (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **34**, 1487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, auch durch längeres Sieden mit Alkohol in Blausäure, Phenylessigsäure und Benzoesäure zersetzt.

γ-Oxo-α.β-dioximino-α.δ-diphenyl-butan $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ oder **α-Oxo-β.γ-dioximino-α.δ-diphenyl-butan** $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Isonitroso-ω-phenacetyl-acetophenon durch Kochen in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von Natriumacetat (B., G., *B.* **34**, 1488). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 167° (Zers.).

Monosemicarbazon des α.γ-Dioxo-β-oximino-α.δ-diphenyl-butans $C_{17}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem ω-Isonitroso-ω-phenacetyl-acetophenon durch Kochen in alkoh. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (B., G., *B.* **34**, 1487). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***Verbindung*** $C_{17}H_{14}O_3 = OC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:C{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$ (?). Möglicherweise besitzt die labile Form des Bis-[4-oxy-benzal]-acetons, Syst. No. 781, diese Konstitution.

2. ***Acetyl-dibenzoyl-methan, α.α-Dibenzoyl-aceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)C:C(OH)\cdot C_6H_5$.

Enolform, α-Form $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)C:C(OH)\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Aus Natriumbenzoylaceton und Benzoylchlorid in Äther (FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2133; CLAISEN, *A.* **277**, 189). Entsteht aus der Keto-(β)-Form durch Erhitzen auf 110° (CL., *A.* **291**, 29, 85), durch Erwärmen mit absol. Alkohol und freiwilliges Auskrystallisierenlassen oder durch Erwärmen mit 50%igem Alkohol und rasches Abkühlen der Lösung (CL., *A.* **291**, 30, 87). — *Darst.* Man versetzt 50 ccm Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 ccm Alkohol) mit 16,2 g Benzoylaceton, setzt unter Kühlung 7 g Benzoylchlorid hinzu, läßt 2 Stdn. bei 0° und 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trägt dann bei 0° 25 ccm Natriumäthylatlösung und 3,5 g Benzoylchlorid ein, läßt wieder 2 Stdn. bei 0° und 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gibt in derselben Weise noch 12,5 ccm Natriumäthylatlösung und 1,8 g Benzoylchlorid und schließlich 6,2 ccm Natriumäthylatlösung und 0,9 g Benzoylchlorid hinzu; nach 12 Stdn. löst man das zum Brei erstarrte Produkt in Wasser und fällt durch Essigsäure; man reinigt die Verbindung durch Lösen in Soda, Ausäthern von Beimengungen und erneute Fällung mit Essigsäure (CL., *A.* **291**, 56). Man versetzt unter Kühlung eine Lösung von 16,2 g Benzoylaceton in 75 ccm absol. Alkohol mit 10 ccm Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 ccm Alkohol) und 1,2 ccm Benzoylchlorid, kühlt nach 4 Minuten ab, versetzt wieder mit 10 ccm Natriumäthylatlösung und 1,2 ccm Benzoylchlorid und wiederholt diese Operation noch 8 mal; man läßt 1 Stde. bei 0° und dann noch 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen usw. (CL., *A.* **291**, 59). Man trägt 14 g Benzoylchlorid in die mit 32 g gepulverter Soda versetzte Lösung von 16,2 g Benzoylaceton in 100 ccm absol. Äther ein und läßt 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen usw. (CL., *A.* **291**, 62).

Prismen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *A.* **291**, 74; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 254). Schmilzt bei 80—85°, dabei in die β-Form übergehend (CL., *A.* **291**, 75). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$, CCl_4 und CS_2 (CL., *A.* **277**, 191). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 40. Leicht löslich mit gelber Farbe in verd. Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak (CL., *A.* **277**, 191). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt und scheidet nach Zusatz von Kaliumacetat das Salz $Fe(C_{17}H_{13}O_3)_3 + 3H_2O$ (S. 873) aus (CL., *A.* **277**, 192). Kupferacetat erzeugt in der alkoh. Lösung sofort einen hellblauen Niederschlag (CL., *A.* **277**, 192). Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233. Verhalten zu NH_3 und Triäthylamin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, *B.* **40**, 4385; vgl. HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 243. Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von etwas Dibenzoylmethan und Essigsäure, bei 80—90° rasch und glatt in die β-Form (Ketoform vom Schmelzpunkt 107—110°) über (CL., *A.* **291**, 29, 83, 85). Geht

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben SCHEIBER, HEROLD (*A.* **405**, 325) durch Ozon-Spaltung für diese Verbindung die Formel $(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)C:C(OH)\cdot C_6H_5$ wahrscheinlich gemacht; nach K. H. MEYER (*A.* **380**, 219) enthält die alkoh. Lösung ca. 75% Enol.

beim Lösen in siedendem 50%igem Alkohol und langsamen Abkühlen der Lösung quantitativ in die β-Form über; beim raschen Abkühlen erhält man ein Gemisch von viel α- und wenig β-Form (Cl., *A.* **291**, 30, 86). Aus einer konz. Lösung in heißem absol. Alkohol scheidet sich beim langsamen Abkühlen ein Gemisch von $^2/_3$ der α- und $^1/_3$ der β-Form aus (Cl., *A.* **291**, 30, 87). Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen mit Rücksicht auf die Tautomerie: Schenck, Ellenberger, *B.* **37**, 3449. Isomerisierung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Michael, Hibbert, *B.* **41**, 1081. In eine bei 147—149° schmelzende Ketoform (s. u.) geht das Enol beim Stehen mit Acetylchlorid oder beim Kochen der Lösung in 50%igem Alkohol mit etwas Essigsäure über (Michael, *B.* **39**, 208; Mi., Murphy, *A.* **363**, 104). — Zersetzt sich bei 260—280° unter Abspaltung von Essigsäure; zerfällt beim Erwärmen mit n-Kalilauge (Cl., *A.* **277**, 192) oder mit 80%iger Essigsäure (Cl., *A.* **291**, 86, 88) auf dem Wasserbade in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Auch beim Erwärmen der alkoh. Lösung des Dibenzoylacetons mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgt hauptsächlich Spaltung in Dibenzoylmethan und Essigsäure, die in Essigester übergeht (Cl., *A.* **277**, 193). Löst man Acetyldibenzoylmethan in der eben ausreichenden Menge wäßr. Ammoniaklösung, so bilden sich Dibenzoylmethan und Acetamid (Cl., *A.* **277**, 193). Wird von Natrium in Äther oder Benzol nicht angegriffen (F., B.; Cl., *A.* **277**, 185). Liefert mit neutralisierter Benzoldiazoniumchloridlösung und Natriumacetat in Alkohol bei 0° das Benzoldiazoniumsalz der Enolform (Dimroth, Hartmann, *B.* **40**, 4462; vgl. Di., Ha., *B.* **41**, 4013; Auwers, *B.* **41**, 4307), mit anti-p-Nitro-benzoldiazohydrat ein entsprechendes Salz (Di., *B.* **40**, 2409). — Physiologisches Verhalten: Heinz, *A.* **291** 76. — $Fe(C_{17}H_{13}O_3)_3 + 3\,H_2O$. Gelbrotes Krystallpulver (aus Chloroform durch Alkohol) (Cl., *A.* **277**, 192). — Triäthylaminsalz $C_{17}H_{14}O_3 + N(C_2H_5)_3$. Tiefgelb. F: 86—90° (Michael, Smith, *A.* **363**, 57). Wird in Äther farblos.

Ketoform vom Schmelzpunkt 107—110°, β-Form $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$[1])[2]). *B.* Aus der α-Form bei längerem Liegen, rascher beim Erhitzen auf 85° (Claisen, *A.* **291**, 29, 83, 85) Bei kurzem Kochen von 10 g der α-Form mit 300 ccm 50%igem Alkohol; man läßt langsam erkalten und wäscht das nach 3 Stdn. abfiltrierte Produkt mit Äther (Cl., *A.* **277**, 193; **291**, 78). — Nadeln. F: 107—110° (Cl., *A.* **277**, 194; **291**, 78). Schwer löslich in Äther, Ligroin, $CHCl_3$ und CCl_4 (Cl., *A.* **277**, 194). 1 g löst sich in ca. 100 ccm Benzol (Cl., *A.* **291**, 80). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **15**, 41. Unlöslich in wäßr. Sodalösung; löst sich allmählich in Alkalien, dabei in die α-Form übergehend (Cl., *A.* **291**, 81). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Kupferacetat erzeugt in der alkoh. Lösung erst allmählich die gleiche Fällung wie bei der Enolform (Cl., *A.* **277**, 186). Geht beim Erhitzen auf 110° in die α-Form über (Cl., *A.* **291**, 29, 85). Geht bei raschem Abkühlen der Lösung in heißem, verd. Alkohol oder Aceton größtenteils in die α-Form über (Cl., *A.* **291**, 87). Aus einer konz. Lösung in heißem absol. Alkohol scheidet sich das gleiche Gemisch von α- und β-Form aus wie bei Auflösung der α-Form in heißem absol. Alkohol (Cl., *A.* **291**, 87). Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie bei verschiedenen Temperaturen mit Rücksicht auf die Tautomerie: Schenck, Ellenberger, *B.* **37**, 3449. Isomerisierung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Michael, Hibbert, *B.* **41**, 1081. Beim Einleiten eines ziemlich schnellen Ammoniakstromes in eine Lösung in Äthylbromid bei —5° wird das Ammoniumsalz der Enolform gefällt (Mi., Hi., *B.* **40**, 4918). Verhalten zu Ammoniak und Triäthylamin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Mi., Hi., *B.* **40**, 4385. Geht beim Stehen mit einem Gemisch von 4 Tln. Äther und 1 Tl. Acetylchlorid sowie beim Kochen der Lösung in 50%igem Alkohol mit etwas Essigsäure in die bei 147—149° schmelzende Ketoform über (Mi., *B.* **39**, 208; Mi., Murphy, *A.* **363**, 104). — Zerfällt bei 260—280° wie auch beim Erwärmen mit 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbade in Dibenzoylmethan und Essigsäure (Cl., *A.* **291**, 86, 89).

Ketoform vom Schmelzpunkt 147—149°[3]) $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht aus der Enolform oder aus der bei 110° schmelzenden Ketoform beim Übergießen mit Acetylchlorid (Michael, *B.* **39**, 208; Mi., Murphy, *A.* **363**, 104). Ferner auch aus der Enolform oder aus der bei 110° schmelzenden Ketoform, wenn man sie in Gegenwart von etwas Essigsäure mit 50%igem Alkohol kocht (Mi., *B.* **39**, 208). — F: 147—149° (Mi.). — Läßt sich aus Äthylenbromid unterhalb 25° unverändert umkrystallisieren, wird aber sonst von organischen Lösungsmitteln, besonders Benzol, leicht in die Enolform verwandelt (Mi.).

---

[1]) Wurde auch nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch sein Verhalten bei der Ozonspaltung als Keton charakterisiert (vgl. Scheiber, Herold, *A.* **405**, 325); seine alkoh. Lösung ist dagegen nach K. H. Meyer (*B.* **45**, 2846) im Gleichgewicht zu ca 90% enolisiert.

[2]) Nach Dieckmann (*B.* **49**. 2203) schmilzt obige Ketoform nach Entfernung jeder Spur alkalischer Agenzien in Röhrchen aus Jenaer Glas oberhalb 140° und ist identisch mit der unten beschriebenen Ketoform.

[3]) Vgl. vorstehende Anm. 2.

Acetyl-benzoyl-[4-brom-benzoyl]-methan, α-Benzoyl-α-[4-brom-benzoyl]-aceton $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt 16,2 g Benzoylaceton, gelöst in 100 g Äther, $^1/_2$ Stde. lang mit 28 g trocknem K_2CO_3, versetzt dann allmählich mit 22 g p-Brom-benzoylchlorid und erwärmt noch 1 Stde. lang; man extrahiert das Produkt mit Eiswasser und fällt die filtrierte Lösung durch Essigsäure (CLAISEN, *A.* **291**, 89). — Prismen (aus Alkohol). F: 105—106°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt.

4. Trioxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_3$.

1. ***Butyryl-dibenzoyl-methan*** $C_{19}H_{18}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man suspendiert 5 g Natriumdraht in 250 ccm absol. Äther, versetzt tropfenweise unter Kühlung mit einer Mischung von 20 g Methyl-propyl-keton und 30 g Benzoylchlorid, fügt dann Wasser hinzu, schüttelt die äther. Lösung mit verd. Alkali aus, säuert die alkal. Lösung an und befreit den erhaltenen Niederschlag durch Extraktion mit kaltem Alkohol von Benzoesäure (FREER, LACHMAN, *Am.* **19**, 879). — Weiß, amorph. F: ca. 115°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkali und Alkalicarbonat. Färbt $FeCl_3$-Lösung rot.

2. ***2.4'-Dipropionyl-benzophenon*** $C_{19}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-2.4'-dicarbonsäure-dichlorid in absol. Äther und $Zn(C_2H_5)_2$ (LIMPRICHT, *B.* **28**, 1135; *A.* **309**, 111). — Säulen (aus Alkohol). F: 105°.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. 9.10.2¹-Trioxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), Anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_8O_3 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3 \cdot CHO$.

B. Aus ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé auf 130° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371). — In heißem Alkohol und in heißem Eisessig leicht löslich, in Natronlauge unlöslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, in Anilin rotgelb. — Bei der Oxydation entsteht Anthrachinon-carbonsäure-(2).

1-Chlor-9.10.2¹-trioxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2Cl \cdot CHO$. *B.* Aus 1-Chlor-ω.ω-dibrom-2-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371). — Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

1-Brom-9.10.2¹-trioxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 1-Brom-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_3Br = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2Br \cdot CHO$. *B.* Aus ω.ω-dihalogeniertem 1-Brom-2-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371). — Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb.

2. 2-Benzoyl-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

B. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung der Dinatriumverbindung der Dibenzoylmethan-carbonsäure-(2) mit verd. Salzsäure (SCHWERIN, *B.* **27**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und in Äther, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heißem Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht eine Verbindung $NaC_{18}H_{15}O_4$ (bei 100°), die in wäßr. Lösung durch Salzsäure unter Rückbildung von α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden zersetzt wird.

Trioxim $C_{16}H_{13}O_3N_3 = C_{16}H_{10}(:N \cdot OH)_3$. *B.* Durch Kochen von α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (SCHWERIN, *B.* **27**, 108). — Nadeln (aus verd. Alkohol) mit 1 Mol. H_2O, das erst bei 140° entweicht. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 232° unter Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol und Äther.

3. 1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5), $\alpha.\alpha'$-Oxalyl-dibenzylketon $C_{17}H_{12}O_3$ $= OC\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CO\\ \vert\\ CH(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}\right.$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches aus 42 g Dibenzylketon und 30 g Diäthyloxalat in die eiskalte Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g absol. Alkohol; man läßt einige Stunden bei 0° und noch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert annähernd mit Essigsäure, gießt in 1 Liter Eiswasser, versetzt mit verd. Schwefelsäure solange ein Niederschlag entsteht, trocknet den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag im Vakuum und krystallisiert aus siedendem Xylol (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 250). — Gelbe Prismen und Blättchen. F: 192—193°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht in Aceton; leicht löslich in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. Wenig $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung eine hell- bis dunkelbraune, mehr $FeCl_3$ eine braun- bis schwarzgrüne Färbung. — Lagert sich beim Erhitzen auf 230° in das Lacton $\begin{matrix}C_6H_5\cdot HC\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5\\ OC\text{——}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2484) um. Bei der Oxydation durch alkal. $KMnO_4$-Lösung entstehen eine Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ oder $C_{34}H_{22}O_6$ (s. u.) und dann Benzoesäure und Oxalsäure. Verbindet sich beim Stehen mit NH_3 zu dem Imid $C_{17}H_{13}O_2N$ (s. u.). Die wäßr. Lösung der Alkalisalze wird durch wenig überschüssiges Alkali braun und durch mehr Alkali intensiv blauviolett gefärbt (Bildung von $Me_2^IC_{17}H_{10}O_3$). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Oxalsäure und Dibenzylketon. Das Silbersalz liefert mit CH_3I den O-Methyläther [Methyläther des 1.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-dions-(2.5)] (Syst. No. 782). Aus Oxalyldibenzylketon, Natriummethylat und CH_3I entsteht aber das isomere α-Methyl-$\alpha.\alpha'$-oxalyl-dibenzyl-keton (s. u.). — Mononatriumsalz. Gelbe Krystallmasse. — $AgC_{17}H_{11}O_3$. Gelber Niederschlag.

Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ oder $C_{34}H_{22}O_6$. *B.* Bei der Oxydation von Oxalyldibenzylketon durch alkal. $KMnO_4$-Lösung oder HgO (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 273). — *Darst.* Man erwärmt die filtrierte Lösung von 10 g Oxalyldibenzylketon in 200—300 g H_2O und 12 g wasserfreiem Na_2CO_3 mit der wäßr. Lösung von 10,4 g $HgCl_2$ 6—10 Stdn. lang auf dem Wasserbade, fällt die abgegossene Lösung durch verd. Schwefelsäure und krystallisiert den Niederschlag erst aus Eisessig und dann aus Äthylenbromid um (CL., E.). — Krystallisiert aus Äthylenbromid in äthylenbromidhaltigen Täfelchen, die beim Waschen mit Äther das Äthylenbromid gegen Krystalläther austauschen. Die ätherhaltige Verbindung färbt sich von 225° ab gelb, dann braungelb und schmilzt bei 237—239°. Sie verliert im Vakuum bei 100° den Krystalläther. Die ätherfreie Verbindung ist wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, ziemlich in absol. Alkohol, leicht in Alkalicarbonaten. — Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ dunkelbraungrün. — Natriumsalz. Gelbe, wasserhaltige Nädelchen. Sehr schwer löslich in Sodalösung. — Silbersalz. Gelber, voluminöser Niederschlag.

Verbindung $C_{17}H_{13}O_3N$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 2,2 g Oxalyldibenzylketon, gelöst in 1 g KOH und 30 g H_2O, mit 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin in konz. wäßr. Lösung (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 262). — Kurze Prismen (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 183° bis 184° unter völliger Zersetzung. Wird von wäßr. Alkalicarbonatlösungen leicht schon in der Kälte gelöst. Wird aus der Lösung in Soda durch Mineralsäuren, aber nicht durch Essigsäure gefällt.

4-Imid des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5) $C_{17}H_{13}O_2N$ = $OC\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CO\\ \vert\\ CH(C_6H_5)\cdot C:NH\end{matrix}\right.$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von Oxalyldibenzylketon mit konz. Ammoniak; man fällt die filtrierte Lösung durch Essigsäure, wodurch man das Imid als eigelben Niederschlag erhält, der beim Stehen hellgelb wird (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 257). — Krystalle (aus Eisessig), Täfelchen und kurze Prismen (aus Methylalkohol). F: 151—152°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. — Geht bei 210° in eine isomere Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot HC\cdot CO\cdot C:CH\cdot C_6H_5\\ OC\text{——}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3226) über. Zerfällt beim Kochen mit Soda in NH_3 und Oxalyldibenzylketon.

4. 1-Methyl-1.3-diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5), α-Methyl-$\alpha.\alpha'$-oxalyl-dibenzylketon $C_{18}H_{14}O_3 = OC\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO\\ \vert\\ CH(C_6H_5)\text{——}CO\end{matrix}\right.$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man fügt 10 g Oxalyldibenzylketon (s. o.) zur Lösung von 1,8 g Natrium in 20 g Methylalkohol, gibt 6 g CH_3I hinzu und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß; nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, fällt mit verd. Schwefelsäure, löst den Niederschlag

in Benzol und fällt durch Ligroin (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 266). — Schwefelgelbe Blättchen. F: 167°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in warmem Alkohol, Benzol und in Sodalösung. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und α-Methyl-α.α'-diphenyl-aceton. — $AgC_{18}H_{13}O_3$. Gelber Niederschlag.

9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_3$.

1. ***5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3{<}{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. *B.* Bei der Oxydation einer siedenden Lösung von 1 g Phenyl-α-naphthyl-keton in 10 g Eisessig durch eine konz. Lösung von 3 g CrO_3 in 33 %iger Essigsäure (KEGEL, *A.* **247**, 182). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig. — Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder HNO_3 Benzophenon-dicarbonsäure-(2.3). Wird von $SnCl_2$ zu dem entsprechenden Hydrochinon (Syst. No. 782) reduziert. Mit Anilin entsteht 2 oder 3-Anilino-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1875).

2. ***6-Benzoyl-naphthochinon-(1.4)*** $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3{<}{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-β-naphthyl-keton durch CrO_3 und Essigsäure (KEGEL, *A.* **247**, 186). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—132°. Leicht löslich in heißem Benzol und Essigsäure. — Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 164—165°, deren Anhydrid bei 150—151° schmilzt. Gibt mit Anilin 2 oder 3-Anilino-6-benzoyl-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1875).

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden], Bindon*** $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C:C{<}{C_6H_4 \atop CH_2}{>}CO$ bezw. $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C:C{<}{C_6H_4 \atop CH}{\geq}C\cdot OH$. *B.* Aus α.γ-Diketo-hydrinden durch Erhitzen auf 120—125° (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 77; v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143), durch Kochen mit verd. Alkalien oder mit verd. Säuren (W. WI., K.), durch Kochen mit Wasser (W. WI., *B.* **20**, 594) oder Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100° (W. WI., K.). Durch Erhitzen der Verbindung $C_9H_4O_5N_2$ (S. 726) mit Wasser zum Sieden (SCHMIDT, *B.* **33**, 546). — *Darst.* Man säuert die wäßr. Lösung der Natriumverbindung des α.γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure-äthylesters an und kocht mehrere Stunden (bis eine filtrierte Probe beim Erkalten kein α.γ-Diketohydrinden mehr abscheidet) (W. WI., K.). — Mikroskopische Tafeln. F: 206—208° (Zers.) (W. WI., *B.* **20**, 594; W. WI., K.). Schwer löslich in Wasser, Eisessig, Benzol (W. WI., REITZENSTEIN, *A.* **277**, 367). — Wird von rauchender Salzsäure bei 150° in Tribenzoylenbenzol (S. 881) übergeführt (LANDAU, *B.* **33**, 2441). Liefert bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure die rote Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (s. u.), mit Essigsäureanhydrid bei 150—160° oder mit kalter alkoh. Salzsäure neben dieser eine gelbe Verbindung, die sich bei 290—295° zersetzt und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich ist (W. WI., R.; W. WI., *B.* **31**, 2936). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung des Monoxims (S. 877) (WI., R.). Liefert mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in kaltem Eisessig das Monophenylhydrazon des α.γ-Diketo-hydrindens (HOYER, *B.* **34**, 3269), beim Kochen mit ca. 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol das Bisphenylhydrazon des α.γ-Diketo-hydrindens (W. WI., R.). Gibt beim Erhitzen in Eisessiglösung mit primären aromatischen Aminen (z. B. p-Toluidin, β-Naphthylamin) und analogen Verbindungen (z. B. m-Amino-benzoesäure) blaue Farbstoffe (Anile), z. B. mit p-Toluidin das p-Tolil des Anhydro-bis-diketohydrindens (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3138). — Färbt Wolle aus schwach saurem Bade violettrot an (W. WI., K.). — $NaC_{18}H_9O_3$. Braunrotes Pulver. Wird durch CO_2 zersetzt (W. WI., R.). — $KC_{18}H_9O_3$. Dunkelrotes Pulver (W. WI., K.). — $Cu(C_{18}H_9O_3)_2$. Fast schwarzer Niederschlag (W. WI., R.). — $Ca(C_{18}H_9O_3)_2$ (bei 107°). Blauschwarzer Niederschlag (W. WI., R.).

Rote Verbindung $(C_9H_4O)_x$. *B.* Man läßt Anhydro-bis-diketohydrinden mit konz. Schwefelsäure 1—2 Tage stehen, bis eine in Wasser gegossene Probe der Lösung durch Natron nicht mehr rot gefärbt wird (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 372). Aus Anhydro-bis-diketohydrinden und Essigsäureanhydrid bei 150—160°, oder mit kalter alkoh. Salzsäure (W. WI., R.). — Dunkelrote Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt nicht bis 310° (W. WI., R.). —

Geht beim Umkrystallisieren aus Pyridin (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143) oder beim Kochen mit Alkohol (EPHRAIM, *B.* **31**, 2089) in eine gelbe Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (s. u.) über, die vielleicht mit Tribenzoylenbenzol (S. 881) identisch ist (v. K., Ł.; W. WI., *B.* **31**, 2936).

Verbindung $C_{42}H_{21}O_3N$. *B.* Durch Lösen der roten Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (S. 876) in warmem Anilin (EPHRAIM, *B.* **31**, 2089). — Orangegelbes Pulver.

Gelbe Verbindung $(C_9H_4O)_x$. Vielleicht identisch mit Tribenzoylenbenzol (S. 881) (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2143; W. WISLICENUS, *B.* **31**, 2936). — *B.* Beim Kochen der roten Verbindung $(C_9H_4O)_x$ (S. 876) mit Alkohol (EPHRAIM, *B.* **31**, 2089) oder beim Umkrystallisieren derselben aus Pyridin (v. K., Ł.). — Gelbe Nädelchen (aus Xylol). Schmilzt nicht bis 320° (E.). Sehr wenig löslich (E.).

Alkyläther der Enolform des Bindons $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH}\geq C\cdot O\cdot Alk.$ s. Syst. No. 784.

Bindonmonoxim $C_{18}H_{11}O_3N = C_{18}H_{10}O_2(:N\cdot OH)$. *B.* Man suspendiert Anhydro-bis-diketohydrinden in Alkohol, versetzt mit der wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und erwärmt (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 370). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig oder Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 210°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.

Acetat des Bindonmonoxims $C_{20}H_{13}O_4N = C_{18}H_{10}O_2:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim mit siedendem Essigsäureanhydrid (W. WI., R., *A.* **277**, 370). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 180°.

Brombindon $C_{18}H_9O_3Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CHBr}>CO$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CBr}\geq C\cdot OH$. *B.* Beim Bromieren des Anhydro-bis-diketohydrindens (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 78; vgl. W. WI., REITZENSTEIN, *A.* **277**, 374). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 195—196° (Zers.) (W. WI., K.). Unlöslich in Äther, löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und $CHCl_3$ (W. WI., K.).

Dibrombindon $C_{18}H_8O_3Br_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CBr_2}>CO$. *B.* Aus Anhydro-bis-diketo-hydrinden durch Brom (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* **252**, 78; vgl. HOYER, *B.* **34**, 3273). Aus dem Propyläther der Enolform des Anhydro-bis-diketohydrindens beim Kochen mit Brom und etwas Jod in Eisessig (H.). — *Darst.* Beim Kochen von 1 g Anhydro-bis-diketohydrinden mit 12 ccm Eisessig, 0,5 g Jod und 3 g Brom (H.). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 241—242° (Zers.) (W. WI., K.), 251° (Zers.) (H.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich (H.). — Beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien entstehen die Salze des Brombindons (H.).

2. ***9.10.11-Trioxo-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12)*** $C_{18}H_{10}O_3$, Formel I. Vgl. hierzu 11-Oxy-9.10-dioxo-naphthacen-dihydrid-(9.10), 9-Oxy-naphthacenchinon, Formel II, Syst. No. 784.

I. [Strukturformel: CO, CO, CH_2, CO]   II. [Strukturformel: OH, CO, CO]

11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. α.α-Di-[inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-aceton, α.α-Diindonyl-aceton $C_{21}H_{14}O_3$

$= \left[C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}\geq CH\right]_2 CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) und Natriumacetessigester in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2430). — Mattgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol.

2. Tribenzoylmethan und [α-Oxy-benzal]-dibenzoyl-methan, α-Phenyl-β.β-dibenzoyl-vinylalkohol[1]) $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_3CH$ und $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot C_6H_5$.

Enolform, α-Form $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2C:C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht 6,6 g der Ketoform mit 6 g gepulvertem K_2CO_3 und 200 ccm Essigester 1/4 Stde. lang auf dem Wasser-

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIECKMANN (*B.* **49**, 2209).

bade, schüttelt nach dem Erkalten mit 100 g Wasser und fällt die wäßr. Lösung unter Kühlung durch Essigsäure (CLAISEN, *A.* **291**, 94). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 210—220°, vorher in die β-Form übergehend (CL.). Leichter löslich als die Ketoform; 0,5 g lösen sich in 3 ccm $CHCl_3$ (CL.). Die Lösung in Alkohol oder Aceton wird durch $FeCl_3$ tief dunkelrot gefärbt (CL.). Geht bei mehrtägigem Liegen, wie auch bei 1-stdg. Erhitzen für sich auf 100°, fast momentan aber beim Übergießen mit Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig in die Ketoform über (CL.). Auch durch Acetylchlorid findet die Umwandlung in die Ketoform statt (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 105). Aus der Lösung in Chloroform wird durch Ammoniak ein Gemisch von Enolsalz und Keton gefällt (M., HIBBERT, *B.* **40**, 4917). Gibt mit Trimethylamin und Triäthylamin gelbe Salze (M., SMITH., *A.* **363**, 59). Das Kaliumsalz liefert mit Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5)_2$ (DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4020; AUWERS, *B.* **41**, 4307).

Ketoform, β-Form $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_3CH$. *B.* Aus der Enolform bei mehrtägigem Liegen, beim Erhitzen auf 100°, beim Übergießen mit Alkohol, Aceton, Äther oder Eisessig (CLAISEN, *A.* **291**, 95) sowie durch Behandlung mit Acetylchlorid (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 105). — *Darst.* Man trägt bei 50—60° unter Umschütteln 28 g Benzoylchlorid in eine, mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol versetzte Lösung von 45 g Dibenzoylmethan in 600 ccm heißem Alkohol ein, läßt erkalten und filtriert das ausgeschiedene Tribenzoylmethan ab; das Filtrat wird auf das halbe Vol. eingeengt und noch heiß mit der Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt; dann läßt man wieder erkalten, filtriert, engt ein und versetzt schließlich noch einmal mit der Hälfte der letzten Zusätze (CLAISEN, *A.* **291**, 92; vgl. BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2135; P., *Soc.* **47**, 252). — Nädelchen (aus heißem Alkohol oder siedendem Aceton). F: 224—225° (B., P.; P.); sintert von ca. 215° ab und schmilzt gewöhnlich bei 223—226°; bei reinstem Material wurden auch höhere Schmelzpunkte (bis zu 228—231°) beobachtet (CL.). Es lösen bei Zimmertemperatur je 100 g Aceton 0,48 g, Chloroform 0,21 g, Alkohol 0,014 g[1]), Benzol 0,04 g (CL.). Ziemlich reichlich löslich in siedendem Amylalkohol, Eisessig und Nitrobenzol (CL.). Unlöslich in 10%iger Sodalösung (CL.). Eisenchlorid gibt in alkoh. Suspension erst bei längerem Stehen eine schwach bräunlichrötliche Färbung (CL.); die heiße alkoh. Lösung wird durch 1 Tropfen $FeCl_3$ orangefarben (P.). Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gelb (P.). — Zerfällt beim Erhitzen in Benzoesäure, Dibenzoylmethan und amorphe Produkte (CL.). Geht beim Schütteln mit alkoh. Natriumäthylatlösung in die Enolform über (CL.).

Dibenzoyl-[4-brom-benzoyl]-methan $C_{22}H_{15}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen $C_6H_4Br \cdot C(OH):C(CO \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5):C(OH) \cdot C_6H_5$.

Enolform, α-Form $C_{22}H_{15}O_3Br = C_6H_4Br \cdot C(OH):C(CO \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5):C(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Ketoform mit festem K_2CO_3 und Essigester (CLAISEN, *A.* **291**, 96). — Körner. F: 186—189° (CL.). Löslich in Aceton und Alkohol; leicht löslich in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe (CL.). Geht beim Erhitzen mit Alkohol, teilweise auch beim Liegen (CL.), ferner beim Behandeln mit Acetylchlorid (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 106) in die Ketoform über. $FeCl_3$ färbt die alkoh. oder acetonische Lösung dunkelrot (CL.).

Ketoform, β-Form $C_{22}H_{15}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzoylmethan, p-Brom-benzoylchlorid, gelöst in Äther, und alkoh. Natriumäthylatlösung (CLAISEN, *A.* **291**, 96). Aus der Enolform beim Erwärmen mit Alkohol (CL.). — Mikroskopische Nadeln. F: 206—208°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, mäßig in heißem Aceton.

Tribenzoyl-brommethan $C_{22}H_{15}O_3Br = (C_6H_5 \cdot CO)_3CBr$. *B.* Aus Tribenzoylmethan in Chloroform und Brom (WERNER, *B.* **39**, 1289). — Nadeln (aus Äther). F: 89°.

3. **α.β.γ-Tribenzoyl-propan** $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 10 g Tricarballylsäurechlorid und überschüssigem Benzol in Gegenwart von 25 g $AlCl_3$ (EMERY, *B.* **24**, 601). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

4. **α.β-Diphenyl-γ.γ-diacetyl-α-benzoyl-propan, ms-[α-Phenyl-β.β-diacetyl-äthyl]-desoxybenzoin** $C_{26}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. Ist nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 96) möglicherweise als 2.3.4-Triphenyl-1-äthylon-cyclohexanol-(4)-on-(6) $C_6H_5 \cdot (HO)C{<}{\substack{CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \text{———————} CO}}{>}CH \cdot CO \cdot CH_3$ aufzufassen. — *B.* Beim Eintragen von wenig Diäthylamin in 1,9 g ms-Benzal-acetylaceton und 2 g Desoxybenzoin, gelöst in 5 g Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 88). — F: 191—192°. Fast unlöslich

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeit von DIECKMANN (*B.* **55**, 2483).

in Äther und Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. — Beim Stehen mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung bildet sich 2.3.4-Triphenyl-1-äthylon-cyclohexen-(4)-on-(6). Beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Kalilauge wird 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) gebildet.

Monoxim $C_{26}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.β-Diphenyl-γ.γ-diacetyl-α-benzoyl-propan mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol auf 145° (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 89). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. 2-Phenyl-2-benzoyl-indandion-(1.3), β-Phenyl-β-benzoyl-α.γ-diketo-hydrinden $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4<\binom{CO}{CO}>C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Phenyl-α.γ-diketo-hydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, *B.* **28**, 1390). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 168°.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_3$.

1. ***2-o-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3), β-o-Tolyl-β-benzoyl-α.γ-diketo-hydrinden*** $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4<\binom{CO}{CO}>C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von β-o-Tolyl-α.γ-diketo-hydrinden mit Benzoylchlorid (GOLDBERG, *B.* **33**, 2821). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°.

2. ***2-m-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3), β-m-Tolyl-β-benzoyl-α.γ-diketo-hydrinden*** $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4<\binom{CO}{CO}>C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-m-Tolyl-α.γ-diketo-hydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, *B.* **28**, 1390). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

3. 1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan $C_{24}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC<\binom{CH \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH \cdot CO \cdot C_6H_5}$.

a) cis-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan $C_{24}H_{18}O_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat oder besser von Natrium auf ω-Jod-acetophenon in Äther; in ersterem Falle entstehen als Nebenprodukte „α- und β-Joddiphenacyl" (Syst. No. 2677) (vgl. WIDMANN, *B.* **42**, 3264; *C.* **1910 I**, 1026), in letzterem geringe Mengen in kaltem Chloroform unlöslichen trans-Tribenzoylcyclopropans (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2429). — Weiße Nadeln (aus Alkohol, Chloroform oder Essigester). F: 215°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Nitrobenzol, Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure bräunt sich beim Erwärmen und fluoresciert grün. — Entfärbt weder Bromwasser noch $KMnO_4$-Lösung. Durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Eisessig entsteht die Verbindung $\binom{N:C(C_6H_5) \cdot CH}{N:C(C_6H_5) \cdot CH}>CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Wird von siedender Jodwasserstoffsäure in 2.5-Diphenyl-3-phenacyl-furan übergeführt. Beim Erhitzen mit HI und rotem Phosphor auf 180—190° erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel.

[Strukturformel: O—C·C₆H₅ / CH / C₆H₅ an Naphthalin-Ring]

b) trans-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan $C_{24}H_{18}O_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ω-Jod-acetophenon in Äther, neben der cis-Form (PAAL, SCHULZE, *B.* **36**, 2431). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 292°; sehr wenig löslich.

4. δ.ε-Dioxo-β.ζ-diphenyl-γ-benzoyl-β-hexylen $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5):C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Phenylpropiolsäureäthylester in Gegenwart von trocknem Natriumäthylat in absol.-äther. Suspension (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 435). — Farblose Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 224°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in siedendem Benzol, sehr wenig in Alkohol. Unlöslich in siedender Salzsäure oder verd. Kalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Acetophenon neben harzigen Produkten.

13. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. 4-[Phenyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2), 4-Desyl-naphthochinon-(1.2) bezw. **2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-benzoyl-methid]-(4)** $C_{24}H_{16}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CH}_{CO\text{———————}CO}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C[:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CH}_{CO\text{———————}C\cdot OH}$ s. Syst. No. 787.

3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-desoxybenzoin-(4) $C_{24}H_{15}O_3Cl = C_6H_4\langle{}^{C[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CCl}_{CO\text{———————}CO}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C[:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CCl}_{CO\text{———————}C\cdot OH}$ s. Syst. No. 787.

2. 2.6-Diphenyl-1-äthylon-3-benzoyl-cyclohexen-(5)-on-(4), 2.6-Diphenyl-1-acetyl-3-benzoyl-cyclohexen-(5)-on-(4) $C_{27}H_{22}O_3 = OC\langle{}^{CH\text{=======}C(C_6H_5)}_{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}\rangle CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absol. alkoh. Suspension des β-Phenyl-$\alpha.\gamma$-diacetyl-$\alpha.\gamma$-dibenzoyl-propans vom Schmelzpunkt 195° (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

4-Oxim $C_{27}H_{23}O_3N = HO\cdot N:C\langle{}^{CH\text{=======}C(C_6H_5)}_{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}\rangle CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des β-Phenyl-$\alpha.\gamma$-diacetyl-$\alpha.\gamma$-dibenzoyl-propans vom Schmelzpunkt 195° mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbade (K., E., *B.* **36**, 2132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°.

14. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3$.

1. Benzalbindon $C_{25}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{C_6H_4}_{C(:CH\cdot C_6H_5)}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Bindon (S. 876) mit Benzaldehyd (HOYER, *B.* **34**, 3270). — Gelbrote Nadeln. F: 205°. In alkoh. Kalilauge mit vergänglicher blauvioletter Farbe löslich.

2. $\omega.\omega$-Di-[inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-acetophenon, $\omega.\omega$-Diindonyl-acetophenon $C_{26}H_{16}O_3 = \left[C_6H_4\langle{}^{CO}_{C}\rangle CH\right]_2 CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) und Natriumbenzoylessigester in Alkohol (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Eigelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 246°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_{27}H_{18}O_3$.

1. ***1.3.5-Tribenzoyl-benzol*** $C_{27}H_{18}O_3 = C_6H_3(CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Oxymethylenacetophenons durch Übergießen mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig und $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$-stdg. Erwärmen (CLAISEN, *A.* **281**, 307; CL., Privatmitteilung; HALBE, Dissertation Kiel [1898], S. 22). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 118° bis 119°. — Gibt ein Trioxim vom Schmelzpunkt 198° und ein Monophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 84°.

2. ***2.4'-Dibenzoyl-benzophenon*** $C_{27}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **309**, 111). — Krystalle (aus Benzol-Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

3. ***Truxon*** $C_{27}H_{18}O_3$ (?) s. bei α-Truxillsäure, Syst. No. 994.

4. **Phenyl-tribenzoyl-methan** $C_{28}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_3$. Nach Priv.-Mitt. von MEISENHEIMER vom 11. VI. 1923 ist die von ZININ (Ж. 3, 264; *B.* 4, 973; *Z.* 1871, 483) als „Dioxylepiden" beschriebene Verbindung identisch mit dem Phenyl-tribenzoyl-methan, das nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MEISENHEIMER, WEIBEZAHN (*B.* 54, 3204) dargestellt worden ist. — *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 25 Tln. cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (S. 843) und 20 Tln. Eisessig mit einer Lösung von 12—15 Tln. CrO_3 in 150 Tln. Eisessig (Z.). — Fast quadratische Tafeln. F: 151° (unkorr.) (M.), 157° (Z.). 1 Tl. löst sich in 24 Tln. siedendem 95%igem Alkohol und in 1 Tl. siedendem Eisessig (Z.). — Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen (Z.). Chromsäure oxydiert zu Benzoesäure und Benzil (Z.). Zerfällt schon bei gelindem Erwärmen mit schwachem alkoh. Kali Desoxybenzoin und Benzoesäure (Z.).

5. **2.4'-Ditoluyl-benzophenon** $C_{29}H_{22}O_3 = CO(C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')-dichlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, *A.* 309, 112). — Scheidet sich aus Alkohol, Äther, Benzol oder Eisessig als Öl ab, das sich beim Trocknen in eine harzige Masse verwandelt.

6. **1.3.5-Trimethyl-2.4.6-tribenzoyl-benzol, eso-Tribenzoyl-mesitylen** $C_{30}H_{24}O_3 = (CH_3)_3C_6(CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3 g $AlCl_3$ in ein auf 198° erhitztes Gemisch aus 10 g eso-Benzoyl-mesitylen und 40 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 237). — Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). F: 215—216°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther und Benzol.

15. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O_3$.

Cinnamalbindon $C_{27}H_{16}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C:C\langle{}^{\qquad C_6H_4 \qquad}_{C(:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)}\rangle CO$. *B.* Beim Kochen von Bindon (S. 876) mit Zimtaldehyd (HOYER, *B.* 34, 3270). — Scharlachrote Flitter. F: 243°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Eisessig.

16. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_3$.

Tri-o-benzoylen-benzol $C_{27}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *B.* 39, 1908. — *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Malonester oder Acetessigester und Natriumacetat im Ölbade auf 150° (GABRIEL, *B.* 14, 925, 926). Bei ³/₄-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phthalylessigsäure mit 60 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (G., M., *B.* 10, 1557). Beim Erhitzen von 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) mit alkoh. Kali (KIPPING, *Soc.* 65, 503). Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 2 Tln. Dibromindon, 1,3 Tln. Natriummalonester und 8 Tln. Alkohol auf 170—180° (LANSER, WIEDERMANN, *B.* 33, 2423) oder in sehr kleiner Menge beim mehrstündigen Erhitzen von 2 Tln. Dibromindon, 3 Tln. Malonester und 3 Tln. Natriumacetat auf 180° (LANSER, WIE.). Neben Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] (S. 876) bei 12—14-stdg. Erhitzen von α.γ-Diketo-hydrinden auf 120° bis 125° (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* 30, 2143). Durch Erhitzen von Anhydro-bis-[α.γ-diketo-hydrinden] mit rauchender Salzsäure auf 150° (LANDAU, *B.* 33, 2441). Bei der Oxydation von Truxen (Bd. V, S. 752) durch Chromsäuregemisch (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 786; 23, 318; HAUSMANN, *B.* 22, 2024; KI., *Soc.* 65, 285). Aus den Verbindungen nebenstehender Formeln bei längerer Einw. von viel konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ERRERA, VACCARINO, *G.* 39 I, 4, 7; vgl. E., *G.* 37 II, 622, 623). — *Darst.* Aus Phthalylessigsäure und konz. Schwefelsäure: G., M. Man erhitzt die Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters mit konz. Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° und dann bis auf 150—155° (M., *B.* 39, 1910). — Gelbe Nadeln (aus Phenol-Alkohol,

Pyridin, Benzol oder Nitrobenzol). Schmilzt bei ca. 427° (Er., V.). Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas mehr in siedendem Nitrobenzol (G., M.). Unlöslich in Alkali (v. Ko., Łącz.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orange (v. Ko., Łącz.).

Eine mit Tribenzoylenbenzol vielleicht identische Verbindung $(C_9H_4O)_x$ s. S. 877.

17. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_3$.

1. x.x.x-Tribenzoyl-anthracen-tetrahydrid-(x.x.x.x) $C_{35}H_{26}O_3 = C_{14}H_{11}(CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Reduktion von x.x.x-Tribenzoyl-anthracen (S. 883) mit Zinkstaub in Eisessig (Lippmann, Keppich, *B.* **33**, 3092). — Gelbe Säulen (aus Benzol oder Eisessig). F: 187—188°. Färbt konz. Schwefelsäure tief grün. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird von Chromsäure zu Anthrachinon und Benzoesäure oxydiert.

2. β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-pentane $C_{38}H_{32}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$.

a) Niedrigschmelzende Form. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g 40%iger Natronlauge 12—24 Stdn. auf 45° und fällt dann durch Wasser (v. Kostanecki, Rossbach, *B.* **29**, 1493). Entsteht auch aus ω-Benzal-acetophenon, Acetophenon, Alkohol und Natronlauge bei 40—50° (v. K., Tambor, *B.* **29**, 1495). Ferner aus ω-Benzal-acetophenon, β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-propan und alkoh. Natron bei 40—50° (v. K., T.), sowie beim Erwärmen von ω-Benzal-acetophenon mit alkoh. Natron auf 40—50° (v. K., T.). — Prismen (aus Benzol). F: 198°; sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig; zerfällt bei der Destillation glatt in Acetophenon und ω-Benzal-acetophenon (v. K., R., *B.* **29**, 1493). Geht durch Erhitzen mit alkoh. Natron auf dem Wasserbade in das hochschmelzende Isomere über (v. K., R., *B.* **29**, 1494). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen in rot übergeht (v. K., R., *B.* **29**, 2246 Anm.).

b) Hochschmelzende Form. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g 40%iger Natronlauge am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade (v. Kostanecki, Rossbach, *B.* **29**, 1494). Beim Erhitzen vom β-Phenyl-α.γ.dibenzoyl-propan mit alkoh. Natron im Wasserbade (v. K., Tambor, *B.* **29**, 1496). Aus ω-Benzal-acetophenon, Acetophenon und alkoh. Natron, ferner aus ω-Benzal-acetophenon und alkoh. Natron auf dem Wasserbade (v. K., T.). — Prismen (aus Alkohol). F: 256° (v. K., R.). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol, aus Toluol mit 1 Mol. Toluol; sehr schwer löslich in Alkohol; viel schwerer löslich in Benzol als das niedrigschmelzende Isomere (v. K., R.). — Zerfällt bei der Destillation in Acetophenon und ω-Benzal-acetophenon (v. K., R.).

3. β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tribenzoyl-hexan $C_{39}H_{34}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-keton und ω-Benzal-acetophenon durch Natriumäthylat (Abell, *Soc.* **83**, 362). — Platten (aus Aceton). F: 241—242°. Unlöslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Stehen rot wird.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{41}H_{38}O_3$.

1. ***α.β.γ.δ.ε-Pentaphenyl-α.γ.ε-triacetyl-pentan (?)*** $C_{41}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)[CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ (?). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von Benzaldehyd und Methyl-benzyl-keton mit verd. Kalilauge (Goldschmiedt, Knöpfer, *M.* **18**, 438; **19**, 416; vgl. G., Krczmař, *M.* **22**, 667, 668). — Krystalle. F: 175°. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit citronengelber, beim Erwärmen mit rubinroter Farbe.

2. ***β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tri-p-toluyl-pentan*** $C_{41}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 10,6 g Benzaldehyd und 20 g Methyl-p-tolyl-keton in 100 g Alkohol mit 25 g 40%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (v. Kostanecki, Rossbach, *B.* **29**, 2247). — Krystallpulver (aus Benzol-Alkohol). F: 228°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und zinnoberroter Fluorescenz.

18. Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-48}O_3$.

x.x.x-Tribenzoyl-anthracen $C_{35}H_{22}O_3 = C_{14}H_7(CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Anthracen und Benzoylchlorid in CS_2 neben viel Anthraphenon (S. 538) (LIPPMANN, KEPPICH, *B.* **33**, 3088, 3091). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol oder viel Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Färbt konz. Schwefelsäure dunkelrot. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Anthrachinon und Benzoesäure bezw. gelbliche, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 255—256°. Wird von Zinkstaub in Eisessig zu x.x.x-Tribenzoyl-anthracen-tetrahydrid-(x.x.x.x) (S. 882) reduziert.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***Cyclohexantetron-(1.2.4.5), 1.2.4.5-Tetraketo-hexamethylen*** $C_6H_4O_4 = H_2C{<}{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}{>}CH_2$.

3.3.6-Trichlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) $C_6HO_4Cl_3 = Cl_2C{<}{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}{>}CHCl$ bezw. desmotrope Form. — Hydrat $C_6HO_4Cl_3 + H_2O$. *B.* Man versetzt Chloranilsäure unter Kühlung und stetem Schütteln mit wäßr. unterchloriger Säure bis zur bleibenden Gelbfärbung und schüttelt dann mit Äther aus (LANDOLT, *B.* **25**, 845). — Farblose Krystallwarzen (aus Äther + Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 158°, dabei Chloranilsäure liefernd (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther mit gelbgrüner Farbe (L.). Elektrisches Leitvermögen: BARTH, *B.* **25**, 838. Reagiert sauer gegen Lackmus (L.). — Wird durch unterchlorige Säure zu 3.3.5-Trichlor-cyclopentantrion-(1.2.4) oxydiert (L.). Beim Erwärmen mit schwefliger Säure und etwas Alkali oder mit Natriumthiosulfat entsteht Chloranilsäure (L.). Beim Eintragen in konz. Sodalösung entsteht 2.2.5-Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (L.); dieselbe Säure entsteht weniger glatt auch durch verd. Natronlauge oder Ammoniak (L.). Mit salzsaurem o-Phenylendiamin in verd. Lösung entsteht das Phenazinderivat, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3594) (L.).

$$\begin{matrix} OC—CHCl—C{=}N—C—CH{=}CH \\ | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\ OC—CCl_2—C{=}N—C—CH{=}CH \end{matrix} + H_2O$$

3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) $C_6O_4Cl_4 = Cl_2C{<}{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}{>}CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von chloranilsaurem Silber in CS_2 (NEF, *Am.* **12**, 482; *J. pr.* [2] **42**, 181; LANDOLT, *B.* **25**, 850). — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmilzt gegen 60° (L.). Sublimierbar (N.). — Brechungsvermögen in Benzol: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 163. — Wasser spaltet in 3.3.5-Trichlor-cyclopentantrion-(1.2.4), CO_2 und HCl (N.; L.). Beim Eintragen in konz. Sodalösung entsteht die Säure $\begin{matrix} OC \cdot CCl_2 \\ | \\ OC \cdot CCl_2 \end{matrix}{>}C(OH) \cdot CO_2H + 3H_2O$ oder $HO_2C \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C(OH)(CHCl_2) \cdot CO_2H + 2H_2O$ (Syst. No. 1428) (L.).

3.6-Dichlor-3.6-dibrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) $C_6O_4Cl_2Br_2 = BrClC{<}{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}{>}CClBr$. *B.* Beim Übergießen von chloranilsaurem Silber, verteilt in CS_2, mit einer verd. Lösung von Brom in CS_2 (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 174). Auch aus bromanilsaurem Silber und Chlor (NE.). — Blaßgelbe Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 160° (NE.). Sublimiert unzersetzt (NE.). Brechungsvermögen der Lösung in Benzol: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 164. — Wird von Wasser unter Abgabe von CO_2 schnell zersetzt (NE.). Geht durch Reduktion mit wäßr. schwefliger Säure glatt in Chloranilsäure über (NE.).

3.3.6-Tribrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) $C_6HO_4Br_3 = Br_2C{<}{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}{>}CHBr$ bezw. desmotrope Form. — Hydrat $C_6HO_4Br_3 + H_2O$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. Bromanilsäure und 1 Mol.-Gew. bromanilsaures Natrium in möglichst wenig Wasser und leitet unter Kühlung Bromdämpfe bis zur Gelbfärbung ein (LANDOLT, *B.* **25**, 852). — Warzen (aus

Äther + Benzol). Leicht löslich in Wasser, Äther und $CHCl_3$. — Zerfällt in der Wärme in Bromanilsäure, 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4), CO_2 und HBr. Wird von SO_2 zu Bromanilsäure reduziert. Beim Lösen in Soda entsteht das Hydrat des 3.5-Dibrom-cyclopentantrions-(1.2.4). Reaktion mit o-Phenylendiamin und mit Phenylhydrazin: L.

3.3.6.6-Tetrabrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) $C_6O_4Br_4 = Br_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CO\cdot CO}>CBr_2$. *B.* Aus bromanilsaurem Silber, verteilt in CS_2, und Brom, gelöst in viel CS_2 (NEF, *J. pr.* [2] **42**, 178). — Flache Nadeln. — Wird durch Wasser sofort zerlegt in CO_2, HBr und 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (N.). Letzteres entsteht auch beim Eintragen in kalte Sodalösung (LANDOLT, *B.* **25**, 859). Wird von wäßr. schwefliger Säure zu Bromanilsäure reduziert (N.).

2. ***1-Methyl-cyclopentantetron-(2.3.4.5)*** $C_6H_4O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CO}{OC\cdot CO}>CH\cdot CH_3$.

3-Oxim, 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxim-(3) $C_6H_5O_4N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:C\cdot CO}{OC\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) in absol. Alkohol durch Äthylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid (DIELS, BÖCKING, *B.* **42**, 1579). — Hellgelbe Prismen mit $1^1/_2$—2 H_2O (aus Wasser). Bräunt sich gegen 130°; zersetzt sich bei 172° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe. Verliert im Vakuum über P_2O_5 bei 80° sein Krystallwasser; die wasserfreie Substanz nimmt aus der Luft sehr schnell $1^1/_2$—2 Mol. Wasser auf. — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin das Dioxim $C_6H_6O_4N_2$ (s. u.).

2.3- oder 3.4-Dioxim $C_6H_6O_4N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH)}{OC\text{-- --}CO}>CH\cdot CH_3$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot N:C\cdot CO}{HO\cdot N:C\cdot CO}>CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem 3-Oxim durch salzsaures Hydroxylamin in heißer wäßr. Lösung (DIELS, BÖCKING, *B.* **42**, 1581). — Wasserhaltige Krystalle (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 164° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, schwer in warmem Äther, Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. Verliert im Vakuum über P_2O_5 bei 80° sein Krystallwasser; die wasserfreie Substanz nimmt aus der Luft schnell wieder Wasser auf.

2. 1.1.3.3-Tetramethyl-5-methylal-cyclohexantrion-(2.4.6), 2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-hexahydrobenzaldehyd bezw. **1.1.3.3-Tetramethyl-5-methylal-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6)** $C_{11}H_{14}O_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot C(OH)}{C(CH_3)_2\text{——}CO}>C\cdot CHO$, „Tetramethylphloroglucinaldehyd". *B.* Aus Dimethyl-phloroglucinaldehyd mit Methyljodid und Kali in siedendem Methylalkohol (HERZIG, WENZEL, *M.* **26**, 1364). — Rechteckige Plättchen (aus Methylalkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Alkohol und Methylalkohol. Farblos löslich in Kalilauge. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchloridlösung kirschrot. — Beim Kochen des Aldehyds mit Wasser bilden sich Ameisensäure und die Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}>CH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}>CO$. Der Aldehyd läßt sich in alkoh. Lösung mit HCl nicht ätherifizieren; mit Diazomethan in Äther entsteht der Methyläther $C_{12}H_{16}O_4$ (Syst. No. 798). Beim Kochen der wäßr. Suspension mit „Tetramethylphloroglucin" (S. 860) und etwas Salzsäure entsteht die Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}>CH\cdot CH:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}>CO$. Liefert mit Acetanhydrid die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C\text{——}CO-C\cdot CH:CH}{OC\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot O\cdot CO}$ (Syst. No. 2493). — $KC_{11}H_{13}O_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Wird durch CO_2 nicht zersetzt.

2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-hexahydrobenzaldoxim $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3)_4C_6HO_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus „Tetramethylphloroglucinaldehyd", salzsaurem Hydroxylamin und KOH (HERZIG, WENZEL, *M.* **26**, 1366). — Nadeln (aus Essigester). Beginnt bei 189° sich zu zersetzen und ist bei 196° zu einer dunkelgelben Masse geschmolzen. Löslich in Äther.

3. 1.1-Dimethyl-3-[butylon-(3[1])]-cyclohexantrion-(2.4.6), Butyrylfilicinsäure, „Filicinsäurebutanon" $C_{12}H_{16}O_4 = OC<\substack{CH(CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO \\ CH_2 \text{———————} CO}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Filixsäure (Syst. No. 4865) oder Flavaspidsäure (Syst. No. 887) mit 2 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. 15%iger Natronlauge (BOEHM, *A.* **318**, 230, 236, 285). — Krystallisiert aus Aceton + Wasser in Tafeln mit 1 Mol. H_2O, die bei 65—67° schmelzen und über Schwefelsäure wasserfrei werden (B., *A.* **318**, 238). Wasserfreie Platten (aus Xylol); F: 95—97° (B., *A.* **318**, 237). Schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Wasser, sonst leicht löslich; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; verhält sich gegen $^n/_{10}$-Kalilauge wie eine einbasische Säure; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotbraun (B., *A.* **318**, 237, 238, 239). — $AgNO_3$ wird von der ammoniakalischen Lösung rasch reduziert (B., *A.* **318**, 238). Beim 12-stdg. Digerieren mit Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Spaltung in Buttersäure und Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$ (S. 856) (B., *A.* **318**, 239). Bei Zusatz von Brom zur äther. Lösung bis zu schwacher Färbung entsteht ein Monobromderivat (s. u.); überschüssiges Brom in alkal. Lösung bewirkt Spaltung in Buttersäure und Tetrabromfilicinsäure (S. 858) (B., *A.* **318**, 243). Bei der Einw. von Formaldehyd in sehr verd. Kalilauge entsteht Albaspidin $C_{25}H_{32}O_8$ (S. 910) (B., *A.* **318**, 305). Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylisocyanat zu einem Phenylcarbamidsäureester (B., *A.* **318**, 240). Reagiert mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung einer Verbindung $C_{24}H_{26}ON_4$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (B., *A.* **318**, 243). Bei der Einw. von Diazoaminobenzol in Alkohol entsteht Benzolazobutyrylfilicinsäure (Syst. No. 1978) (B., *A.* **318**, 241). — Besitzt die physiologische Wirkung der Muttersubstanzen Filixsäure, Flavaspidsäure usw. (B., *A.* **318**, 236). Vgl. ferner über pharmakologische Wirkung: STRAUB, *A. Pth.* **48**, 21.

Brombutyrylfilicinsäure $C_{12}H_{15}O_4Br$. *B.* Beim Eintropfen von Brom in die äther. Lösung von Butyrylfilicinsäure bis zur beginnenden Färbung (BOEHM, *A.* **318**, 243). — Sechseckige Platten. F: 85°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Cyclohexen-(1)-tetron-(3.4.5.6), Dichinoyl $C_6H_2O_4 = OC<\substack{CO\cdot CO \\ CH:CH}>CO$.

Cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5), Dichinoyldioxim bezw. **2.4-Dinitrosoresorcin** $C_6H_4O_4N_2 = OC<\substack{C(:N\cdot OH)\cdot CO \\ CH\text{=====}CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C<\substack{C(NO)\cdot C(OH) \\ CH\text{=====}CH}>C\cdot NO$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3133. — *B.* Zu einer auf fast 0° abgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin in der 50-fachen Menge Wasser gibt man 2 Mol.-Gew. Essigsäure, dann 2 Mol.-Gew. gelöstes KNO_2; nach $^1/_4$ Stde. gießt man die Masse in 2 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure, filtriert nach 1 Stde. ab und krystallisiert den Niederschlag aus 50%igem Alkohol um (FITZ, *B.* **8**, 631). Statt KNO_2 und Essigsäure verwendet man besser eine Lösung von nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure (STENHOUSE, GROVES, *A.* **188**, 360). Wärmetönung für die Überführung von Resorcin in Dinitrosoresorcin: SWIETOSŁAWSKI, Ж. **41**, 587; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72**, 62. — *Darst.* Man löst 30 kg Resorcin in einer kalten Lösung von 32 kg konz. Schwefelsäure in 750 l Wasser, versetzt mit 300 kg Eis und läßt langsam unter Rühren eine Lösung von 40 kg $NaNO_2$ in 100 l Wasser zufließen (G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1901], S. 342). — Gelblichgraue oder gelblichbraune Blättchen (aus 50%igem Alkohol) (FI.). Krystallisiert nach FI. und BAREBRIO (*G.* **37** II, 579) mit 2 H_2O, nach v. Ko. (*B.* **22**, 1345) und Sw. (Ж. **41**, 597) mit 1 H_2O, nach BÜLOW, DEIGLMAYR (*B.* **37**, 1794) mit $^1/_2$ H_2O. Bräunt sich bei ca. 140°; verpufft lebhaft bei 164—166° (BÜ., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (FI.). Molekulare Verbrennungswärme der Verbindung mit 1 H_2O: 646,0 Cal. (konstantes Vol.) (Sw., Ж. **41**, 587; *C.* **1909** II, 1304; *Ph. Ch.* **72**, 62). Ziemlich starke Säure, die CO_2 aus Carbonaten austreibt (FI.). — Beim Eintragen von 2.4-Dinitroso-resorcin in kalte Salpetersäure (D: 1,3) entsteht 2.4-Dinitro-resorcin (v. Ko., FEINSTEIN, *B.* **21**, 3122; vgl. FI.). Nitrose Gase in Äther oxydieren zu 2.4-Dinitroresorcin (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* **2**, 323). Mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4-Diamino-resorcin (FI.). Bei längerem Erwärmen von Dinitrosoresorcin mit salzsaurem Hydroxylamin und wäßr. Alkohol entstehen Dichinoyltetroxim (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* **20**, 1610) und Dichinoyltrioxim (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 181). Leichter entsteht Dichinoyltetroxim bei der Einw. von alkal. Hydroxylaminlösung auf Dinitrosoresorcin (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 2816). Dinitrosoresorcin wird als Solidgrün, Dunkelgrün, Elsässer Grün, Echtgrün (vgl. *Schultz*,

Tab. No. 1) in der Baumwollfärberei verwandt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 66786; *Frdl.* **3**, 807). Über einen braunen Farbstoff aus Dinitrosoresorcin und hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ vgl. KENDALL, D. R. P. 54615; *Frdl.* **2**, 225. Über einen braunen Farbstoff aus Dinitrosoresorcin und Natriumdisulfitlösung vgl. BINDER, D. R. P. 65049; *Frdl.* **3**, 805. Überführung in Beizenfarbstoffe durch Erwärmen mit HCl oder mit HCl + Resorcin: POIRRIER, EHRMANN, *C.* **1906** II, 371. — $NH_4C_6H_3O_4N_2$. Grünlichbraunes Krystallpulver (FI.). — $NaC_6H_3O_4N_2$. *B.* Man löst Dinitrosoresorcin in Natronlauge und leitet in die Lösung längere Zeit CO_2 ein (FI.). Schwer lösliches, dunkelgrünes Krystallpulver. — Saures Kaliumsalz. Schwer lösliches hellgrünes Krystallpulver (FI.).

Cyclohexen-(1)-on-(6)-trioxim-(3.4.5) oder Cyclohexen-(1)-on-(5)-trioxim-(3.4.6), Dichinoyltrioxim $C_6H_5O_4N_3 = C_6H_2(:O)(:N\cdot OH)_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin mit 1 Mol.-Gew. Dinitrosoresorcin in wäßr. Alkohol; Reinigung über das Ammoniumsalz (NIETZKI, BLUMENTHAL, *B.* **30**, 181). — Braungelbe Krystalle. Verpufft bei 250°. Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure das x.x.x.x-Tetranitro-phenol (Bd. VI, S. 293), bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + Salzsäure 2.3.4- oder 2.3.6-Triamino-phenol. — Ammoniumsalz. Gelbrote Nadeln. Enthält mehrere Mol. NH_3, verliert bei 100° fast alles NH_3, geht beim Liegen über $CaCl_2$ in das primäre Salz $NH_4C_6H_4O_4N_3$ über. — Ferrosalz $Fe(C_6H_4O_4N_3)_2$. *B.* Aus dem Dichinoyltrioximanhydrid $C_6H_3O_3N_3 = (O:)(HO\cdot N:)C_6H_2{<}^{N}_{N}{>}O$ (Syst. No. 4564) durch $FeSO_4$-Lösung (N., B.). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag, aus Essigester krystallisierbar.

Diacetylderivat $C_{10}H_9O_6N_3 = C_6H_2(:O)(:N\cdot OH)(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dichinoyltrioxim und der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte (N., B., *B.* **30**, 182). — Farblose Krystallmasse. F: 142°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dichinoyltrioximanhydrid (Syst. No. 4564).

Cyclohexen-(1)-tetraoxim-(3.4.5.6), Dichinoyltetraoxim $C_6H_6O_4N_4 = HO\cdot N:C{<}^{C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)}_{CH=\!=\!=\!=CH}{>}C:N\cdot OH$. *B.* Entsteht aus Dinitrosoresorcin und Hydroxylamin, besonders in kalter alkal. Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **23**, 2816). — Gelbbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver. Wird von unterchlorigsaurem Natrium zu „1.2.3.4-Tetranitroso-benzol" (s. u.) oxydiert (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 505). Läßt sich durch Salpetersäure zu „2.3-Dinitroso-benzochinon-(1.4)-dioxim" (s. u.) oxydieren (N., GE.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Dichinoyltetroximanhydrid $O{<}^{N}_{N}{>}C_6H_2{<}^{N}_{N}{>}O$ (Syst. No. 4707) (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* **20**, 1610).

„2.3-Dinitroso-benzochinon-(1.4)-dioxim" $C_6H_4O_4N_4 = \begin{matrix} HC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot O \\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ HC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Zutropfen von Salpetersäure (D: 1,40) zu mit Wasser angerührtem Dichinoyltetraoxim (s. o.) (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 506). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Löst sich leicht in Alkalien und wird in dieser Lösung durch den Luftsauerstoff zu „1.2.3.4-Tetranitroso-benzol" (s. u.) oxydiert.

„1.2.3.4-Tetranitroso-benzol" $C_6H_2O_4N_4 = \begin{matrix} O\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot O \\ | \quad | \qquad\qquad | \quad | \\ O\cdot N:C\text{———}C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Oxydation von Dichinoyltetraoxim (s. o.) mit unterchlorigsaurem Natrium (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 505). Durch Einw. des Luftsauerstoffs auf alkal. Lösungen von „2.3-Dinitroso-benzochinon-(1.4)-dioxim" (s. o.) (N., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Verpufft schwach bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,52) in geringer Menge „2.3.4.5-Tetranitroso-1-nitro-benzol" (s. u.). Wird von $SnCl_2$ zu 1.2.3.4-Tetraamino-benzol reduziert.

3-Oxim-5-diazid des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Dichinoyl-monoxim-monodiazid $C_6H_3O_3N_3 = HO\cdot N:C{<}^{CO\cdot C(N_2)}_{CH=\!=CH}{>}CO$ s. 4-Nitroso-2-diazo-resorcin, Syst. No. 2200.

„2.3.4.5-Tetranitroso-1-nitro-benzol" $C_6HO_6N_5 = \begin{matrix} O\cdot N:C\cdot C(NO_2):CH\cdot C:N\cdot O \\ | \quad | \qquad\qquad\qquad | \quad | \\ O\cdot N:C\text{————}C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Entsteht in geringer Menge durch Kochen von „1.2.3.4-Tetranitroso-benzol" (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,52) (NIETZKI, GEESE, *B.* **32**, 506). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 158°.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

2. 1-Methyl-cyclohexen-(1)-tetron-(3.4.5.6), Methyldichinoyl, Toludichinoyl $C_7H_4O_4 = OC<\frac{CO——CO}{C(CH_3):CH}>CO$.

1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.5)-dioxim-(4.6) bezw. **2.4-Dinitroso-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitrosoorcin)** $C_7H_6O_4N_2$ = $HO\cdot N:C<\frac{CO\cdot C(:N\cdot OH)}{C(CH_3)=CH}>CO$ bezw. $ON\cdot C<\frac{C(OH)\cdot C(NO)}{C(CH_3)=CH}>C\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3134; HENRICH, *B.* **37**, 1406. — *B.* Man gießt allmählich 100 Tle. einer 15%igen Lösung von N_2O_3 (aus HNO_3 und As_2O_3) in konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 20 Tln. Orcin in 2000 Tln. Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* **188**, 353). Entsteht als Kaliumsalz durch Einw. von Amylnitrit auf eine Lösung von Orcin und KOH in Alkohol im Kältegemisch (H., *M.* **18**, 155). — *Darst.* Man löst 7 g Orcin zusammen mit 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser; diese Lösung läßt man in ein gekühltes Gemisch von 10 g konz. Schwefelsäure und 500 ccm Wasser tropfen, saugt nach ½ Stde. ab und wäscht mit Wasser (H., *B.* **37**, 1412). — Gelbliches Krystallpulver oder tiefgelbe Prismen mit 1 H_2O (ST., G.). Färbt sich bei 110° dunkel, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, löslich in heißem Eisessig (STE., GR.). — Wird von Salpetersäure (D: 1,3) in der Kälte in Dinitroorcin übergeführt (STE., GR.). Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht Toludichinoyltetraoxim (s. u.) (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* **20**, 1608). — Die Salze der Alkalien sind grün, krystallinisch, in Wasser löslich, wenig in Alkohol; die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind braune, amorphe Niederschläge (STE., GR.).

1-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(4.6)-dioxim-(3.5) bezw. **3.5-Dinitroso-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Dinitrosokresorcin)** $C_7H_6O_4N_2 = OC<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CO}{C(CH_3)=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C<\frac{C(NO)\cdot C(OH)}{C(CH_3)=CH}>C\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von Kresorcin mit salpetriger Säure (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3135). Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf 3-Dimethylamino-4-methylphenol in saurer Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 78924; *Frdl.* **3**, 60; MOEHLAU, KLIMMER, KAHL, *C.* **1902** II, 377). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Alkohol) (v. K.). Verpufft im Capillarrohr oberhalb 160°; unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. K.). Beim Behandeln mit kalter Salpetersäure (D: 1,3) entsteht Dinitrokresorcin (Bd. VI, S. 873) (v. K.). Dinitrosokresorcin färbt mit Eisen gebeizte Zeuge dunkelgrün (v. K.). — $Na_2C_7H_4O_4N_2$. Grünes Krystallpulver. Fast unlöslich in organischen Mitteln (M., KL., KA.).

1-Methyl-cyclohexen-(1)-tetraoxim-(3.4.5.6), Toludichinoyltetraoxim $C_7H_8O_4N_4$ = $HO\cdot N:C<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)}{C(CH_3)=CH}>C:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Dinitrosoorcin (s. o.) mit 15 ccm Alkohol und 2 g salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* **20**, 1608). — Gelb. Zersetzt sich gegen 210°, ohne zu schmelzen (G., ST.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G., ST.). Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt (G., ST.). — Wird von Kaliumferricyanid zu einer Verbindung $C_7H_4O_4N_4$ (s. u.) oxydiert (G., ST.). Wird von $SnCl_2$ + HCl zu 2.3.4.5-Tetraamino-toluol reduziert (NIETZKI, RÖSEL, *B.* **23**, 3217). Beim Kochen von Toludichinoyltetraoxim mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid $CH_3\cdot C_6H\left(<\frac{N}{N}>O\right)_2$ (Syst. No. 4707) (G., ST.).

Verbindung $C_7H_4O_4N_4$ = $\begin{matrix} O\cdot N:C\cdot C(CH_3):CH\cdot C:N\cdot O \\ O\cdot N:C ——————— C:N\cdot O \end{matrix}$ (?)[1]). *B.* Beim Versetzen einer heißen, alkalischen Lösung von Toludichinoyltetraoxim mit Kaliumferricyanid (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *B.* **20**, 1609). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 103°. Wenig beständig.

3. Bis-[2.6-dioxo-cyclohexyl]-methan, Methylen-bis-dihydroresorcin

$C_{13}H_{16}O_4 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Dihydroresorcin (S. 554) und Formaldehyd (MERLING, *A.* **278**, 30 Anm.). — *Darst.:* VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 356. — Tafeln (aus Alkohol). F: 132° (V., K.), 132—133° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und heißem Wasser (V., K.). Leicht löslich in Soda (M.; V., K.).

[1]) Vgl. Anm. S. 601.

Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure (V., K.). Die alkoh. oder wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braun (V., K.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 1.8-Dioxo-xanthen-oktahydrid $C_{13}H_{14}O_3$ (Syst. No. 2479) (V., K.). Wird durch kochendes Barytwasser oder kochende konz. Sodalösung zu der Säure $H_2C<^{CH_2—C—CH_2·CH_2·CH_2·CO_2H}_{CH_2·CO}>C·CH_2·CH_2·CO_2H$ (?) (Syst. No. 1332) aufgespalten; durch Einw. von kalter konz. Kalilauge entsteht eine isomere Säure $H_2C<^{CH_2·CO}_{CH_2·CO}>CH·CH_2·CH_2·CO·CH_2·CH_2·CH_2·CO_2H$ (?) (Syst. No. 1332) (V., K.). Liefert mit alkoh. Ammoniak 1.8-Dioxo-acridindekahydrid (Syst. No. 3221) (V., K.). — $NaC_{13}H_{15}O_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Methylen-bis-dihydroresorcin und CO_2-freier Natronlauge in alkoh. Lösung (V., K.). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. Bis-[2.6-dioxo-4-methyl-cyclohexyl]-methan, Methylen-bis-dihydroorcin $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3·HC<^{CH_2·CO}_{CH_2·CO}>CH·CH_2·HC<^{CO·CH_2}_{CO·CH_2}>CH·CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf Dihydroorcin (S. 558) (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — Gibt mit NH_3 ein Acridinderivat.

5. Bis-[2.6-dioxo-4.4-dimethyl-cyclohexyl]-methan, Methylen-bis-dimethyldihydroresorcin $C_{17}H_{24}O_4$ = $(CH_3)_2C<^{CH_2·CO}_{CH_2·CO}>CH·CH_2·HC<^{CO·CH_2}_{CO·CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (S. 559) in wäßr. Lösung und Formaldehydlösung (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 316). — Nadeln. F: 187—188° (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 370). Wird von kochender Alkalilauge kaum verändert (V., K.). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Acetanhydrid in 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-xanthenoktahydrid über (V., K.).

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Bicyclo-[0.4.4]-decadien-(1(6).3)-tetron-(2.5.7.8), 1.2.5.8-Tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8), 1.2.5.8-Tetraketo-1.2.3.4.5.8-hexahydronaphthalin $C_{10}H_6O_4 = \begin{matrix} HC·CO·C·CO—CO \\ HC·CO·C·CH_2·CH_2 \end{matrix}$.

3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8), 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraketo-1.2.3.4.5.8-hexahydro-naphthalin $C_{10}O_4Cl_6 = \begin{matrix} ClC·CO·C·CO·CO \\ ClC·CO·C·CCl_2·CCl_2 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wiederholt mit Chlor gesättigten Lösung von 1 Tl. Chlornaphthazarin (Syst. No. 801) in 20 Tln. Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 43). — Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol). — Zerfällt in der Hitze in Chlor und 3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.5.8). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160°, durch alkoh. Kali und durch $SnCl_2$ in Tetrachlornaphthazarin umgewandelt. Bei der Zersetzung durch HCl wird daneben Dichlormaleinsäure gebildet.

2. Bis-[3.5-dioxo-cyclohexen-(1)-yl-(1)] $C_{12}H_{10}O_4 = H_2C<^{CO·CH_2}_{CO·CH}>C·C<^{CH_2·CO}_{CH·CO}>CH_2$.

Bis-[2.4.4.6.6-pentabrom-3.5-dioxo-cyclohexen-(1)-yl-(1)], „Dekabromdiresorcin" $C_{12}O_4Br_{10} = Br_2C<^{CO·CBr_2}_{CO·CBr}>C·C<^{CBr_2·CO}_{CBr·CO}>CBr_2$. *B.* Beim Vermischen einer auf 4 Liter verd. Lösung von 20 g Diresorcin (Bd. VI, S. 1164) in Kalilauge mit einer Lösung von 110 g Brom in 1 Liter rauchender Salzsäure; man kocht den nach 24 Stdn. abfiltrierten Niederschlag mit Chloroform aus (BENEDIKT, JULIUS, *M.* **5**, 179). Entsteht neben Hexabrom-

diresorcin (Bd. VI, S. 1165), wenn man Brom in eine wäßr. Lösung von Diresorcin so lange einträgt, als diese farblos bleibt (R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**, 2821). — Krystalle (aus Chloroform). Löslich in CS_2, Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol (M., D.). — Zersetzt sich beim Liegen an der Luft (B., J.). Verliert bei 185° 4 Atome Brom (B., J.). Wird von schwefliger Säure zu Hexabromdiresorcin reduziert (B., J.).

3. $1^1.1^3.4^1.4^3$-Tetraoxo-1.4-dibutyl-benzol, Terephthalyldiaceton $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Terephthalyl-bis-acetessigester mit Wasser oder 20%iger Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 128). Aus Terephthalsäurediäthylester und Aceton in absol. Äther in Gegenwart von Natriumamid (B., H.). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 184°. Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol (1:160). — Mit Hydrazinhydrat entsteht das Pyrazolderivat

$CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$
N——N   N   N   (Syst. No. 4025).

4. β-Phenyl-α.α.γ.γ-tetraacetyl-propan (?), Benzal-bis-acetylaceton (?) $C_{17}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ (?). Existiert nach SCHIFF (*A.* **309**, 206; *G.* **30** I, 203) in sechs Formen, die als Keto-Enol-Isomere aufzufassen sind. Für die von SCHIFF als allelotropes Gemisch betrachtete Verbindung vom Schmelzpunkt 168° ist jedoch von RABE, ELZE (*A.* **323**, 94, 111; vgl. dazu KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2118, 2144 Anm.) die Formel eines 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-ons-(5) (Syst. No. 801) wahrscheinlich gemacht worden. Es bedarf daher der Aufklärung, ob auch die anderen Verbindungen von SCHIFF cyclisch gebaut sind und ob die vorliegenden Isomerien in das Gebiet der Ketoenol-Desmotropie fallen.

B. Bei der Kondensation von 2 Mol.-Gew. Acetylaceton mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in 70%igem Alkohol in Gegenwart von Piperidin entstehen 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (F: 168°) und zwei bei 123° (s. unter b) bezw. 125—126° (s. unter d) schmelzende Formen des Benzal-bis-acetylacetons; in der Kälte entstehen vorwiegend die niedrig schmelzenden Verbindungen, in der Wärme vorwiegend die Verbindung vom Schmelzpunkt 168° (SCHIFF, *A.* **309**, 206; *G.* **30** I, 203; vgl. KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 80; RABE, ELZE, *A.* **323**, 111).

$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$
$CH \cdot C_6H_5$ (?)
$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$

a) Bei 163° schmelzende Form, „Diketo-Benzalbis-acetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der „cis, cis-Dienolform" (s. unter d) durch rauchende Salzsäure auf dem Wasserbade (SCH., *A.* **309**, 225; *G.* **30** I, 218). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 163°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser und heißem Äther. Wird von siedender Natronlauge weder gelöst noch verändert. Gibt auch in der Hitze mit $FeCl_3$ keine Färbung. Durch längeres Stehen mit 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol entsteht das „trans, trans-Dienol".

$\begin{matrix}HO\\CH_3\end{matrix}>C:C \cdot CO \cdot CH_3$
$CH \cdot C_6H_5$ (?)
$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$

b) Bei 123° schmelzende Form, „cis-Ketoenol-Benzalbisacetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Aus dem bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton ausfallenden Krystallgemisch durch Extraktion mit Benzol (SCH., *A.* **309**, 219; *G.* **30** I, 213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther, sehr wenig in siedendem Ligroin. Gibt mit $FeCl_3$ nur in der Hitze Rotfärbung. Wird beim Schmelzen teilweise, durch Natronlauge oder Natriumäthylat glatt in das „cis, trans-Dienol" (s. unter e) umgewandelt. Liefert mit rauchender Salzsäure bei kurzem Erwärmen das „trans-Ketoenol" (s. unter c).

$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>C:C \cdot CO \cdot CH_3$
$CH \cdot C_6H_5$ (?)
$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$

c) Bei 182—183° schmelzende Form, „trans-Ketoenol-Benzalbisacetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (F: 168°) durch Erhitzen mit 2 Tln. Benzol auf 170—200° (SCH., *A.* **309**, 210; *G.* **30** I, 205). — Blättchen (aus Benzol). F: 182—183°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, ziemlich in kaltem Alkohol. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ in der Kälte langsam, in der Hitze sofort Rotfärbung. Wird durch siedenden Alkohol sofort, in trocknem Zustande bei längerem Stehen, in 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (F: 168°) zurückverwandelt. Natronlauge gibt 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (S. 392), Natriumäthylat das Salz des „trans, trans-Dienols" (s. unter f).

d) Bei 125—126° schmelzende Form, „cis, cis-Dienol-Benzalbisacetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Aus den letzten Mutterlaugen der Synthese der Benzalbisacetylacetone bei langem Stehen (SCH., *A.* **309**, 224; *G.* **30** I, 217). — Prismen (aus Benzol oder Benzol-Ligroin). F: 125—126°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin. In Natronlauge unverändert löslich. Gibt mit $FeCl_3$ sofort Carmoisinfärbung. Ist auch in der Hitze sehr beständig und liefert mit rauchender Salzsäure die „Diketoform" (s. unter a).

HO>C:C·CO·CH₃ / CH₃ ; CH·C₆H₅ (?) ; CH₃>C:C·CO·CH₃ / HO

e) Bei 93—94° schmelzende Form, „cis, trans-Dienol-Benzalbisacetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem „cis-Ketoenol" (s. unter b) durch Behandlung mit einer Lösung von nicht ganz 2 At.-Gew. Natrium in absolutem, kaltem Alkohol und Eintragen der Lösung in kalte 5%ige Schwefelsäure (SCH., *A.* **309**, 221; *G.* **30** I, 215). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol durch Ligroin). F: 93—94°. Leicht löslich in allen Mitteln außer Wasser und Ligroin. In Natronlauge löslich, durch Salzsäure in Nadeln abscheidbar. Gibt mit $FeCl_3$ sofort weinrote Färbung. Liefert beim Schmelzen eine Mischform vom Schmelzpunkt 110—112°.

HO>C:C·CO·CH₃ / CH₃ ; CH·C₆H₅ (?) ; HO>C:C·CO·CH₃ / CH₃

f) Bei 91—92° schmelzende Form, „trans, trans-Dienol-Benzalbisacetylaceton" $C_{17}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung des „trans-Ketoenols" (s. unter c) mit der Lösung von etwas mehr als 1 At.-Gew. Natrium in reinem, absol. Alkohol oder aus der „Diketoform" (s. unter a) durch Behandlung mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol (SCH., *A.* **309**, 214; *G.* **30** I, 208, 222). — Glänzende Prismen (aus siedendem Ligroin). F: 91—92°. Sehr wenig stabil. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ rot. Geht beim Schmelzen und auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol in 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (F: 168°) über. Liefert mit verd. Natronlauge 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (S. 392).

CH₃>C:C·CO·CH₃ / HO ; CH·C₆H₅ (?) ; HO>C:C·CO·CH₃ / CH₃

Anhydrid des „trans, trans-Dienol-Benzalbisacetylacetons" $C_{17}H_{18}O_3$. *B.* Aus den Verbindungen vom Schmelzpunkt 182° und vom Schmelzpunkt 91° sowie aus 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (F: 168°) durch Natronlauge oder besser durch eine Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in 95%igem Alkohol (SCH., *A.* **309**, 216, 229; *G.* **30** I, 210). — Dicker Sirup. Zeigt keine Eisenchloridreaktion. Wird durch längere Berührung mit Natronlauge in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (S. 392) verwandelt.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{10}H_4O_4$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.2.3.4-Tetraketo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*** $C_{10}H_4O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot CO\end{smallmatrix}$.

Präparat von Zincke, Ossenbeck. *B.* Isonaphthazarin (Syst. No. 801) wird mit ½ Tl. Wasser und 2,5 Tln. Eisessig übergossen, mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) versetzt, worauf man mit Chlor sättigt und nach einigen Stunden ohne Erwärmen verdunstet (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 19). — Farblose Prismen mit 2 H_2O (aus Salpetersäure, D: 1,2). Schmilzt bei 135° (unter Übergang in Isonaphthazarin). Ziemlich leicht löslich in den meisten Solvenzien, schwer in Benzol und Benzin; die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. — Wird durch Einw. von Chlorkalk oder Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1.4) in Phthalsäure übergeführt. Löst sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten unter allmählichem Übergang in Isonaphthazarin. Phenylhydrazin erzeugt hauptsächlich Isonaphthazarin. Mit Eisessig und Anilin entsteht 2-Oxy-3-anilino-naphthochinon-(1.4). Mit o-Phenylendiamin in Eisessig erfolgt Kondensation zu Naphthodiphenazin (s. nebenstehende Formel).

Präparat von Leeds. *B.* Wurde (neben anderen Produkten) erhalten durch Einw. von NO_2 auf Naphthalin bei Wasserbadtemperatur und Sublimation des Rohproduktes bei ca. 200° (LEEDS, *Am. Soc.* **2**, 286). — Farblose Prismen (aus Benzin). F: 131°.

Verbindung $C_{10}H_4O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CO\\CO\cdot C:N\cdot NO\end{smallmatrix}$ (?) s. bei 1.2.4-Trioxy-3-amino-naphthalin, Syst. No. 1870.

2.4-Dioxo-1.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 2.4-Diketo-1.3-diisonitroso-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin bezw. **2.4-Dinitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Dinitrosonaphthoresorcin** $C_{10}H_6O_4N_2 = C_{10}H_4(:O)_2(:N\cdot OH)_2$ bezw. $C_{10}H_4(OH)_2(NO)_2$. *B.*

Man löst 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-monoxim-(1) in verd. Natronlauge, gibt 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu und gießt in verd. Säure (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 1346). — Ganz schwach gelbliche Blättchen mit 1 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165°. — Wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit $FeCl_3$ entsteht 2-Oxy-3-amino-naphthochinon-(1.4). Färbt gebeizte Zeuge kräftig.

1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 1.4-Diketo-2.3-diisonitroso-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{10}H_6O_4N_2 = C_{10}H_4(:O)_2(:N\cdot OH)_2$. *B.* Die wäßerige Lösung von Tetraoxonaphthalintetrahydrid (S. 890) wird mit salzsaurem Hydroxylamin einige Zeit gekocht (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 22). — Weiße Blättchen. F: 228°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt mit o-Phenylendiamin Naphthodiphenazin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Anhydrid $C_{10}H_4O_3N_2$ (Syst. No. 4567).

„2.3-Dinitroso-naphthochinon-(1.4)" $C_{10}H_4O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot O\\ CO\cdot C:N\cdot O\end{matrix}$ (?)[1]. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 24). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 251°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Benzol und Eisessig. — Durch Erhitzen mit verd. Sodalösung entsteht eine Säure $C_{10}H_6O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(NO):C:N\cdot OH$ (Syst. No. 1319).

Diacetylderivat des 1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_{10}H_4O_2(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.4-Dioxo-2.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Acetylchlorid (Z., O., *A.* **307**, 23). — Nadeln (aus Aceton und Benzol). F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

2. ***Bicyclo-[0.4.4]-decatrien-(1(6).2.8)-tetron-(4.5.7.10), 1.2.5.8-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.5.8), 1.2.5.8-Tetraketo-1.2.5.8-tetrahydro-naphthalin, Naphthodichinon-(1.2.5.8)*** $C_{10}H_4O_4 = \begin{matrix}HC\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CO\\ HC\cdot CO\cdot C\cdot CH:CH\end{matrix}$.

3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.5.8), 3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraketo-1.2.5.8-tetrahydro-naphthalin, Tetrachlor-naphthodichinon $C_{10}O_4Cl_4 = \begin{matrix}ClC\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot CO\\ ClC\cdot CO\cdot C\cdot CCl:CCl\end{matrix}$ *B.* Beim Erhitzen von 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8) (S. 888) für sich (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 51). — Goldglänzende Blättchen. Sublimierbar. Sehr schwer löslich. — Läßt sich durch Kochen mit Eisessig und der geeigneten Menge $SnCl_2$ oder auch durch Erhitzen mit Salzsäure in Tetrachlornaphthazarin überführen.

2. Bis-[4.6-dioxo-cyclohexen-(2)-yliden], Resochinon $C_{12}H_8O_4 = OC<\begin{matrix}CH:CH\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH:CH\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>CO$.

Bis-[5.5-dichlor-3-brom-4.6-dioxo-cyclohexen-(2)-yliden], Tetrachlordibromresochinon („Dichlorbromresochinon") $C_{12}H_2O_4Cl_4Br_2 = OC<\begin{matrix}CBr:CH\\ CCl_2\cdot CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH:CBr\\ CO\cdot CCl_2\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 4.4-Dichlor-2.6.6-tribrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Dichlortribromresorcin") (S. 573) durch Erhitzen auf 175° (BENEDIKT, *M.* **4**, 228; ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 802). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 220° (Zers.) (Z., SCH.). — Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1163) (B.; Z., SCH.).

Bis-[5-chlor-3.5-dibrom-4.6-dioxo-cyclohexen-(2)-yliden], Dichlortetrabromresochinon („Chlordibromresochinon") $C_{12}H_2O_4Cl_2Br_4 = OC<\begin{matrix}CBr=CH\\ CClBr\cdot CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH=CBr\\ CO\cdot CClBr\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl (Tetrabromdiresorcin; Bd. VI, S. 1163) mit Chlor in Eisessig (ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 801). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 212° (Zers.). — Durch Reduktion entsteht 3.3'-Dichlor-5.5'-dibrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl.

Bis-[3.5.5-tribrom-4.6-dioxo-cyclohexen-(2)-yliden], Hexabromresochinon („Tribromresochinon") $C_{12}H_2O_4Br_6 = OC<\begin{matrix}CBr:CH\\ CBr_2\cdot CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH:CBr\\ CO\cdot CBr_2\end{matrix}>CO$. Zur Molekulargröße und Konstitution vgl. ZINCKE, SCHWABE, *B.* **42**, 798; R. MEYER, DESAMARI, *B.* **42**,

---

[1]) Vgl. Anmerkung S. 601.

2812, 2814). — *B.* Durch Einw. von Brom auf 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl in Essigsäure (Z., SCH., *B.* **42**, 801). Aus 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl in verd. Essigsäure durch überschüssiges Brom (R. M., DE., *B.* **42**, 2823). Aus 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) („Pentabromresorcin") (S. 573) durch Erhitzen auf 160° (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* **169**, 261; R. M., DE., *B.* **41**, 2442) oder beim Versetzen seiner alkoh. Lösung mit $AgNO_3$ (L., DI.). — Gelbrote Nädelchen (aus thiophenfreiem Benzol). Färbt sich bei 190° dunkel; schmilzt unter Zersetzung bei 220° (R. M., DE., *B.* **41**, 2442), 214—215° (Z., SCH., *B.* **42**, 800). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, $CHCl_3$, CS_2, Benzol (L., DI.). — Verliert bei 220—230° ca. 2 At.-Gew. Brom unter Hinterlassung eines amorphen, in Äther leicht löslichen Produktes (BENEDIKT, *M.* **1**, 350). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.4.2'.4'-tetraoxy-diphenyl reduziert (BENEDIKT, *B.* **11**, 2170; R. M., DE., *B.* **41**, 2443; **42**, 2817); dieselbe Verbindung entsteht auch mit H_2S (B., *M.* **1**, 352), Hydroxylamin (R. M., DE., *B.* **41**, 2441), konz. wäßr. Jodwasserstoffsäure, wäßr. KI-Lösung, Chloroform, Phenylhydrazin und Semicarbazid (R. M., DE., *B.* **42**, 2815). Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom (L., DI.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe (B., *M.* **1**, 352).

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{12}H_6O_4$.

1. ***Bis-[3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)], Diphenyldichinon-(2.5; 2'.5'), Di-p-chinon*** $C_{12}H_6O_4 = HC{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}C\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CO\cdot CH}{>}CH$. *B.* Beim Versetzen einer heißen, konz., wäßr. Lösung von Di-[hydrochinon] (Bd. VI, S. 1164) mit überschüssigem Eisenchlorid (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 603). Beim gelinden Erwärmen von 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-diphenyl mit Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung (HALE, ROBERTSON, *Am.* **39**, 692). — Hellcitronengelbe Prismen (aus Eisessig). F: 186—187° (B., SCH.), 192° (korr.) (H., R.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, schwer löslich in Äther, heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Chinhydron $C_{24}H_{16}O_8 = (O{:})_2C_6H_3\cdot C_6H_3({:}O)_2 + (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(OH)_2$. Möglicherweise hat die als [2.5-Dioxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) $(HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_3({:}O)_2$ oder 5.5'-Dioxy-diphenochinon-(2.2') $(HO)(O{:})C_6H_3{:}C_6H_3({:}O)(OH)$ Syst. No. 802 eingeordnete Verbindung $C_{12}H_8O_4$ die Formel $C_{24}H_{16}O_8$ und ist als Chinhydron obiger Konstitution aufzufassen.

2. ***Bis-[3.4-dioxo-cyclohexadien-(1.5)-yl-(1)], Diphenyldichinon-(3.4; 3'.4'), Di-o-chinon*** $C_{12}H_6O_4 = OC{<}{CO\cdot CH \atop CH{:}CH}{>}C\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CH{:}CH}{>}CO$.

Diphenyldichinon-(3.4; 3'.4')-bis-diazid-(3.3') $C_{12}H_6O_2N_4 = OC{<}{C(N_2)\cdot CH \atop CH{=}CH}{>}C\cdot C{<}{CH\cdot C(N_2) \atop CH{=}CH}{>}CO$ s. Bis-[m-diazo-p-phenol], Syst. No. 2199.

2. Bis-[3.4-dioxo-cyclohexadien-(1.5)-yl-(1)]-methan, Methylen-di-o-chinon $C_{13}H_8O_4 = OC{<}{CO\cdot CH \atop CH{:}CH}{>}C\cdot CH_2\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CH{:}CH}{>}CO$.

Bis-[2.5.6-trichlor-3.4-dioxo-cyclohexadien-(1.5)-yl-(1)]-methan $C_{13}H_2O_4Cl_6 = OC{<}{CO\cdot CCl \atop CCl{:}CCl}{>}C\cdot CH_2\cdot C{<}{CCl\cdot CO \atop CCl{:}CCl}{>}CO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan mit 5 g Eisessig und 1 ccm Salpetersäure (D: 1,5) (ZINCKE, HUNKE, *A.* **349**, 95). — Tiefrotes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Ziemlich leicht zersetzlich.

3. Bis-[2.5-dioxo-3-methyl-cyclohexadien-(3.6)-yl], 3.3'-Dimethyl-diphenyldichinon-(2.5; 2'.5'), Ditolyldichinon, Ditolu-p-chinon $C_{14}H_{10}O_4 = HC{<}{C(CH_3)\cdot CO \atop CO{-}{-}{-}CH}{>}C\cdot C{<}{CO\cdot C(CH_3) \atop CH{-}{-}{-}CO}{>}CH$.

B. Beim Erwärmen von 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl oder der Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 802) mit einer konz. alkoh. Lösung von $FeCl_3$ im Überschuß (BRUNNER, *M.* **10**, 181). Durch Kochen der Verbindung $(CH_3)_2C_{12}H_4({:}O)_2(O\cdot CH_3)_2$ mit verd. Salpetersäure (NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1337). Durch Oxydation des Hydrotoluchinondimethyläthers mit CrO_3 bei ca. 50° (N., B.). — Gelbe, glänzende Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem

Erhitzen bei 163° (BR.). Sublimierbar (BR.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol (BR.).

Chinhydron $C_{28}H_{24}O_8 = (O:)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C_6H_2(CH_3)(:O)_2 + (HO)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. Möglicherweise hat die als 2-Methyl-6-[2.5-dioxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4) $(HO)_2(CH_3)C_6H_2\cdot C_6H_2(CH_3)(:O)_2$ Syst. No. 802 eingeordnete Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$ die Formel $C_{28}H_{24}O_8$ und ist als Chinhydron obiger Konstitution aufzufassen.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***4-[Diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[diacetylmethid]-(4)*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)_2]:CH\\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)_2]\cdot CH\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$.

3-Halogen-naphthochinon-(1.2)-acetylaceton-(4) $C_{15}H_{11}O_4Hlg = C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)_2]:CHlg\\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)_2]\cdot CHlg\\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}$, s. Syst. No. 803.

2. ***2-[Diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.4)*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2\\ CO\cdot CH\end{matrix}$.

3-Chlor-2-[diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-acetylaceton-(2) $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2\\ CO\cdot CCl\end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Natriumacetylaceton in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2405). — Gelbe Blätter (aus 70%igem Alkohol). F: 131—132°.

5. ω.ω-Bis-[2.6-dioxo-cyclohexyl]-toluol, Benzyliden-bis-dihydroresorcin, Benzal-bis-dihydroresorcin $C_{19}H_{20}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

B. Aus Dihydroresorcin (S. 554) und Benzaldehyd in alkoh.-wäßr. Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 375). — Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: gegen 208° (Zers.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Reagiert in alkoh. Lösung sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ bräunlich.

6. ω.ω-Bis-[2.6-dioxo-4.4-dimethyl-cyclohexyl]-toluol, Benzyliden-bis-dimethyldihydroresorcin, Benzal-bis-dimethyldihydroresorcin $C_{23}H_{28}O_4$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

B. Aus Dimethyldihydroresorcin (S. 559) und Benzaldehyd in absol.-alkoh. Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 379). — Prismatische Tafeln. F: gegen 193°. Die alkoh. Lösung reagiert sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ violettbraun. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-9-phenyl-xanthen-oktahydrid.

6. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_4$.

2-[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2\\ CO\cdot CH\end{matrix}$$

3-Chlor-2-[2.6-dioxo-cyclohexyl]-naphthochinon-(1.4), „Chlor-α-naphthochinon-dihydroresorcin" $C_{16}H_{11}O_4Cl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2\\ CO\cdot CCl\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 1½ Mol.-Gew. Natriumdihydroresorcin in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2409). — Gelbliche Krystallflitter (aus Alkohol). F: 258°. Ziemlich schwer löslich. Natriumäthylat färbt die alkoh. Lösung fuchsinrot.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{14}H_6O_4$.

1. ***1.2.9.10-Tetraoxo-anthracen-tetrahydrid-(1.2.9.10), Anthradichinon-(1.2; 9.10)*** $C_{14}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, die als Anthradichinon-(1.2; 9.10) beschrieben ist, vgl. bei Anthrachinon-β-sulfonsäure, Syst. No. 1573.

2. ***1.4.9.10-Tetraoxo-anthracen-tetrahydrid-(1.4.9.10), Anthradichinon-(1.4; 9.10)*** $C_{14}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel.

5-Nitro-anthradichinon-(1.4; 9.10)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-8-nitro-1-oxy-anthrachinon** $C_{14}H_6O_6N_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Behandeln von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt, bis das Dinitroanthrachinon eben verschwunden ist (BAYER & Co., D. R. P. 104282; *Frdl.* **5**, 276; *C.* **1899** II, 924). — Orangerote, glänzende Krystalle (aus Epichlorhydrin). Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leichter in heißem Pyridin, Epichlorhydrin und Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in verd. Natronlauge orangegelb (beim Kochen blaugrün). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. — Durch alkal. Reduktion entsteht 1-Oxy-4.8-diamino-anthrachinon.

2. α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-diphenyl-butan, Diphenyltetraketon, Dibenzoylglyoxal

2. α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-diphenyl-butan, Diphenyltetraketon, Dibenzoylglyoxal $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Hydrat $C_{16}H_{12}O_5 = C_{16}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Durch Eintragen von γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan (Syst. No. 808) in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,4) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **24**, 3034; *Öf. Sv.* **1893**, 36). — Schwefelgelbe, flächenreiche Krystalle (aus CS_2) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. CS_2, das bei 60° entweicht; F: 87—88°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in siedendem Wasser (A., S., *Öf. Sv.* **1893**, 37). Liefert beim Erwärmen über 65° das rote, wasserfreie Keton, das an der Luft sofort wieder unter Gelbfärbung Wasser aufnimmt (A., S., *B.* **24**, 3034; *Öf. Sv.* **1893**, 37). — Natronlauge zersetzt unter Bildung von Mandelsäure (A., S., *Öf. Sv.* **1893**, 38). Mit Phenylhydrazinacetat entstehen die Verbindung $C_{20}H_{20}ON_4$ (?) (Nadeln vom Schmelzpunkt 167°; leicht löslich in Äther) und die Verbindung $C_{20}H_{19}O_3N_3$ (?) (Nadeln vom Schmelzpunkt 184°; schwer löslich in Äther) (A., S., *B.* **25**, 34, 73; *Öf. Sv.* **1893**, 39).

β.γ-Dioxo-α.δ-dioximino-α.δ-diphenyl-butan $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyltetraketon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3472). Neben anderen Produkten aus γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan und salzsaurem Hydroxylamin (A., S.). — Prismen mit 1 Mol. C_2H_6O (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 176°. — Zerfällt bei 190° in Oxalsäure und Benzonitril.

α.δ-Dioxo-β.γ-dioximino-α.δ-diphenyl-butan, C.C-Dibenzoyl-glyoxim $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von 2.5 g Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641) in 60 ccm Alkohol mit 4 g Zinkstaub und 1 g Eisessig, der mit Alkohol verdünnt ist (ANGELI, *B.* **26**, 528). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. — Salpetersäure oxydiert zu Dibenzoylfuroxan. Beim Kochen mit Alkohol oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht Dibenzoylfurazan (Syst. No. 4570).

α.β.γ.δ-Tetraoximino-α.δ-diphenyl-butan $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt eine alkal. Lösung von C.C-Dibenzoyl-glyoxim mit Hydroxylamin 2 Tage stehen (ANGELI, *B.* **26**, 530). — Pulver. F: 225°.

δ-Brom-δ-äthoxy-α.β.γ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan $C_{18}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von β-Oxy-α-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 808) oder α.β-Diäthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit 1 Mol. Bromwasser (ABENIUS, *B.* **27**, 718). — Hochgelbe Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Beim Kochen mit Alkalien entstehen Benzoesäure und HBr.

α.β.γ.δ-**Tetraoxo-*α.δ*-bis-[4-brom-phenyl]-butan** $C_{16}H_8O_4Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. Hydrat $C_{16}H_8O_4Br_2 + H_2O$. *B.* Aus *γ*-Oxy-*α.β.δ*-trioxo-*α.δ*-bis-[4-brom-phenyl]-butan und Salpetersäure (D: 1,4) (Abenius, Söderbaum, *B.* **25**. 3476). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in CS_2.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-α.ζ-diphenyl-hexan, Oxalyldiacetophenon*** $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man übergießt 2 Mol.-Gew. alkoholfreies Natriumäthylat mit absol. Äther und fügt unter Eiskühlung 2 Mol.-Gew. Acetophenon und dann 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester hinzu (Brömme, Claisen, *B.* **21**, 1134). — *Darst.* Man trägt 40 g Natrium in 500 g absol. Äther ein, tröpfelt 40 ccm absol. Alkohol hinzu, versetzt nach einigen Stunden unter Kühlung mit 100 g Acetophenon und tröpfelt dann allmählich ein Gemisch aus 100 g Acetophenon und 120 g Oxalester hinzu; man läßt unter jeweiligem Umrühren einige Tage stehen, suspendiert das fest gewordene und zerriebene Gemisch in Eiswasser, versetzt mit HCl und erwärmt einige Zeit (Schmidt, *B.* **28**, 1206). — Gelbe Prismen (aus $CHCl_3$). F: 179—180° (B., C.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in heißem Eisessig und $CHCl_3$ (B., C.). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt (B., C.). Die alkoh. Lösung des Oxalyldiacetophenons wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelbraunrot (B., C.). — Mit Zinkstaub und Salzsäure (+ Äther oder Benzol) entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (s. u.) (Sch.). Beim Kochen der Lösung in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure entsteht *ζ*-Oxy-*γ.δ*-dioxo-*α.ζ*-diphenyl-*α*-hexylen $C_{18}H_{16}O_3$ (Sch.). Liefert mit Brom in Chloroform in Gegenwart von $CaCO_3$ oder Na_2CO_3 je nach den Bedingungen Oxalyl-bis-[*ω*-brom-acetophenon] (S. 896) oder Oxalyl-bis-[*ω.ω*-dibrom-acetophenon] (S. 896) (Widman, Virgin, *B.* **42**, 2804; *C.* **1910** I, 1026). Gibt beim Eintragen in eiskalte Salpetersäure (D: 1,52) Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641), bei Einw. von warmer Salpetersäure (*D*: 1,4) dasselbe neben der Verbindung $(C_8H_5O_2N)_x$ (S. 278) (W., V., *B.* **42**, 2798; *C.* **1910** I, 1026). Gibt mit salpetriger Säure in Chloroform das *β.ε*-Dioxim des *α.β.γ.δ.ε.ζ*-Hexaoxo-*α.ζ*-diphenyl-hexans (S. 909) (W., V.). Alkalien spalten aus Oxalyldiacetophenon in der Wärme Acetophenon ab (B., C.). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht Tetraphenyl-dipyrazol $C_{30}H_{22}N_4$ (Syst. No. 4029) (C., Roosen, *A.* **278**, 295). — $CuC_{18}H_{12}O_4$. Gelbgrünes, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 220° (Sch.).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Suspension von Oxalyldiacetophenon in Äther oder Benzol und 20%iger Salzsäure (Schmidt, *B.* **28**, 1207). — Blätter (aus Äther + Ligroin). F: 79°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroin. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelrot gefärbt. — Beim Erwärmen mit Alkohol (oder Eisessig) entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 142°, beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 172—173°. — $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Blaßgrüne Nädelchen. F: 187°.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$. *B.* Entsteht neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 168—169° aus der Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (F: 79°), salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 (Schmidt, *B.* **28**, 1208). — Feine Nadeln. F: 157—158°.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 142°. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (F: 79°) mit Alkohol (oder Eisessig) (Schmidt, *B.* **28**, 1209). Beim Zersetzen des Salzes $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$ jener Verbindung durch konz. Salzsäure (Sch.). — Feines Pulver (aus Alkohol). F: 142°. Sehr schwer löslich in Äther. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff (+ Eisessig) entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$ (F: 119—120°) (s. u.).

Oxim $C_{18}H_{15}O_3N = C_{18}H_{14}O_2{:}N\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 142°, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Schmidt, *B.* **28**, 1209). — Nädelchen. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 172—173°. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (F: 79°) mit 600 Tln. Wasser (Schmidt, *B.* **28**, 1209). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°.

Oxim $C_{18}H_{15}O_3N = C_{18}H_{14}O_2{:}N\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 172—173°, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Schmidt, *B.* **28**, 1209). — Krystallpulver. F: 179—180°.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$. *B.* Beim Aufkochen einer eisessigsauren Lösung der Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 142° mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7); man gießt das Produkt in verd. Natriumdisulfitlösung (Schmidt, *B.* **28**, 1210). — Prismen (aus Ligroin + Eisessig). F: 119—120°.

Oxim $C_{18}H_{15}O_2N = C_{18}H_{14}O{:}N\cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in Alkohol (Schmidt, *B.* **28**, 1210). — Nadeln. Schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

β.ε-**Dibrom-*α.γ.δ.ζ*-tetraoxo-*α.ζ*-diphenyl-hexan, Oxalyl-bis-[*ω*-brom-acetophenon]** $C_{18}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet Bromdämpfe in eine mit $CaCO_3$ versetzte Lösung von Oxalyldiacetophenon in Chloroform bis das Reaktionsprodukt sich zu bräunen anfängt (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2805; *C.* **1910** I, 1026). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 124—125°. — Zersetzt sich beim Lösen in warmem Alkohol oder Eisessig. Gibt in Chloroform mit 4 At.-Gew. Brom Oxalyl-bis-[*ω.ω*-dibrom-acetophenon].

β.β.ε.ε-**Tetrabrom-*α.γ.δ.ζ*-tetraoxo-*α.ζ*-diphenyl-hexan, Oxalyl-bis-[*ω.ω*-dibrom-acetophenon]** $C_{18}H_{10}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einleiten von 11 g dampfförmigem Brom in eine Lösung von 5 g Oxalyldiacetophenon in 200 g Chloroform, der 5 g wasserfreies Na_2CO_3 zugesetzt wird (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2804; *C.* **1910** I, 1026). — Gelbe Prismen. Schmilzt bei 196—197° nach vorherigem Sintern. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Benzol; scheidet sich aus Benzol etwas benzolhaltig aus. — Zerfällt beim Kochen mit starker Natronlauge in Methylenbromid, Oxalsäure und Benzoesäure. Gibt beim Behandeln mit feuchtem Pyridin Dipyridinmethylenbromid $[C_6H_5N(Br)]_2CH_2$ (Syst. No. 3051).

2. ***α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-di-p-tolyl-butan, Di-p-tolyl-tetraketon, Di-p-toluylglyoxal*** $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hydrat $C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von *γ*-Oxy-*α.β.δ*-trioxo-*α.δ*-di-p-tolyl-butan in Salpetersäure (D: 1,3) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3474; *Öf. Sv.* **1893**, 40). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen (aus CS_2) mit $^1/_2$ Mol. CS_2, das bei 60° entweicht; F: 88°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem CS_2, schwer in Eisessig und Benzol.

β.γ-**Dioxo-*α.δ*-dioximino-*α.δ*-di-p-tolyl-butan** $C_{18}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-tetraketon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol beim Erwärmen (A., S., *B.* **25**, 3474). — Schmilzt unter Zersetzung bei 181°. Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in glänzenden Blättchen.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_4$.

1. ***α.β-Diacetyl-α.β-dibenzoyl-äthan*** $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge beim Übergießen der in Äther suspendierten Natriumverbindung des Benzoylacetons mit einer äther. Jodlösung (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—175°. Unlöslich in Wasser und verd. Alkalien; schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol.

2. ***α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan, Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-tetraketon*** $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus *γ*-Oxy-*α.β.δ*-trioxo-*α.δ*-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan $C_{20}H_{20}O_4$ und Salpetersäure (D: 1,4) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3475). — Glänzende scharlachrote Nadeln (aus CS_2). F: 180°. Schwer löslich in organischen Mitteln. Versetzt man die Lösung des Ketons in Eisessig mit viel Wasser, so entstehen hellgelbe Prismen des Dihydrats $C_{20}H_{22}O_6$, das beim Erhitzen wieder in das wasserfreie Keton übergeht.

3. ***α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan, Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-tetraketon*** $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Hydrat $C_{20}H_{18}O_4 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von *γ*-Oxy-*α.β.δ*-trioxo-*α.δ*-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan $C_{20}H_{20}O_4$ in gekühlte Salpetersäure (D: 1,4) (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 662). — Hochgelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter Schäumen bei 109—110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

4. ***α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-butan, Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-tetraketon*** $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Hydrat $C_{20}H_{18}O_4 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von *γ*-Oxy-*α.β.δ*-trioxo-*α.δ*-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-butan $C_{20}H_{20}O_4$ in Salpetersäure (D: 1,35) (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 660). — Kurze, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 108° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin.

5. Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$,

s. nebenstehende Formel, siehe Bd. VI, S. 767.

```
       /‾‾‾‾‾‾C(CH3)2‾‾‾‾‾‾\
O:<        >—C(CH3)2—<        >:O (?)
O:‾\       /——C(CH3)2——\       /:O
```

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_{22}H_{22}O_4$.

1. ***α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan, Oxalyl-bis-[aceto-m-xylol]*** $C_{22}H_{22}O_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO-]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetyl-m-xylol und Äthyloxalat in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (WIDMAN,

VIRGIN, *B.* **42**, 2802; *C.* **1910** I, 1026). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170°. Wird in alkoh. Lösung von $FeCl_3$ rot gefärbt. — Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen in seine Mischung mit Chloroform *α.γ.δ.ζ*-Tetraoxo-*β.ε*-dioximino-*α.ζ*-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan.

β.β.ε.ε-Tetrabrom-α.γ.δ.ζ-tetraoxo-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan, Oxalyl-bis-[dibromaceto-m-xylol] $C_{22}H_{18}O_4Br_4$ = $[(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Oxalyl-bis-[aceto-m-xylol] und Brom in Chloroform in Gegenwart von wasserfreiem Na_2CO_3 (W., V., *B.* **42**, 2806; *C.* **1910** I, 1026). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 180—181°.

2. ***β-Methyl-α.γ-diacetyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Äthyliden-bis-[benzoyl-aceton]*** $C_{22}H_{22}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton auf 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in Gegenwart von 22%igem Ammoniak, neben anderen Verbindungen (ISSOGLIO, *C.* **1907** I, 409). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in absol. Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Färbt sich in verd. alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ rotviolett.

Monoimid $C_{22}H_{23}O_3N$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus *β*-Methyl-*α.γ*-diacetyl-*α.γ*-dibenzoyl-propan mit alkoh. Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1907** I, 409). — F: 240° (Zers.). — Liefert leicht Methyldiacetyldibenzoylpropan zurück.

8. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_4$.

2.6-Diphenyl-1.1.3-triäthylon-cyclohexanon-(4) $C_{24}H_{24}O_4$ = $OC<\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 - CH(C_6H_5)\end{matrix}>C(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzalacetylaceton $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ durch Kondensation mit trocknem Natrium-äthylat oder Natriumphenolat in absol.-äther. Suspension (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 114). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 188—189°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißem Benzol, Eisessig, leicht löslich in Chloroform. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotviolett. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° oder bei längerem Kochen mit Alkalien.

9. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4$.

1. ***Bis-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)], Bisdiketohydrinden*** $C_{18}H_{10}O_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CH\cdot HC<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Äthindiphthalid $C_6H_4<\begin{matrix}C{=}CH\cdot CH{=}C\\ CO - O \quad O - CO\end{matrix}>C_6H_4$, verteilt in Methylalkohol, mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (NATHANSON, *B.* **26**, 2582; GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1161) neben dem Natriumsalz des 9.10-Dioxy-naphthacenchinons (Syst. No. 811) (G., L.). Aus Methoxybisdiketohydrinden $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(O\cdot CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 833) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (G., L.). — Violette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 297° (G., L.). Löslich in Alkalien mit kastanienbrauner Farbe (G., L.). — Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat in alkal. Lösung Dioxybisdiketohydrinden (Syst. No. 855) (G., L.). Gibt bei der Einw. eines Gemisches von Salpetersäure (D: 1,48) und Eisessig bei 0° die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CH - CO\\ CO\cdot O \quad OH \quad HOC\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 2568) (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 466). Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf die Suspension in Eisessig entstehen Dichlor- bezw. Dibrombisdiketohydrinden; PCl_5 führt die in siedendem $POCl_3$ gelöste Substanz in Monochlorbisdiketohydrinden über (G., L.). — $K_2C_{18}H_8O_4 + H_2O$ (bei 100°). Braunrote Blättchen (G., L.).

Chlorbisdiketohydrinden $C_{18}H_9O_4Cl$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CCl\cdot HC<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf in siedendem $POCl_3$ gelöstes Bisdiketohydrinden (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1170). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 242—244°. — Liefert beim Kochen mit

Jodwasserstoffsäure + Phosphor Bisdiketohydrinden zurück, desgleichen bei der Einw. von alkoh. oder wäßr. Kalilauge. Natriumäthylat erzeugt Oxybisdiketohydrinden (Syst. No. 833), Natriummethylat Methoxybisdiketohydrinden.

Bis-[2-chlor-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)], Dichlorbisdiketohydrinden $C_{18}H_8O_4Cl_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl\cdot ClC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Eisessig suspendiertes Bisdiketohydrinden (G., L., *B.* **31**, 1167). — Farblose Krystalle (aus der 80—100-fachen Menge Eisessig). F: ca. 298°. — Beim Auflösen in Alkali entsteht Dioxybisdiketohydrinden (Syst. No. 855). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor wird Bisdiketohydrinden erhalten. Bei der Einw. von Natriummethylat wird das Natriumsalz $NaC_{21}H_{17}O_7$ (s. u.) erhalten.

Verbindung $NaC_{21}H_{17}O_7$, vielleicht $C_6H_4(CO)_2C(O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3)(Na)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf in Methylalkohol aufgeschlämmtes Dichlorbisdiketohydrinden (s. o.) (G., L., *B.* **31**, 1167). — Citronengelbe Tafeln. Löslich in viel Wasser mit gelber Farbe. — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure Dimethoxybisdiketohydrinden.

Bis-[2-brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)], Dibrombisdiketohydrinden $C_{18}H_8O_4Br_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr\cdot BrC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in Eisessig suspendiertes Bisdiketohydrinden (G., L., *B.* **31**, 1169). — Farblose oktaederähnliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 280° (Zers.).

2. ***9.10.11.12-Tetraoxo-naphthacen-hexahydrid-(9.10.11.12.15.16), Naphthacendichinon-dihydrid*** $C_{18}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 1.4-Dioxy-3-benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1443) durch 2—3 Minuten langes Erhitzen von 5 g der α-, der β- oder der γ-Form des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (Syst. No. 1360) auf 280° (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 111; vgl. KN., SCHEIDT, *B.* **27**, 1167). Aus 1.4-Dioxy-3-benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester durch Erhitzen auf 280° (KN., SCHM.). — Gelbrote Blättchen (aus siedendem Acetessigester). F: 288—289°. Sublimiert unzersetzt. Sehr wenig löslich in den üblichen Solvenzien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, unlöslich in Alkalien. — Mit konz. Ammoniak bei 100° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N$ (s. u.). Wird von Acetylchlorid oder Acetanhydrid bei 150° nicht verändert. Bei Behandlung mit nitrosen Gasen in Äther entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2$ (s. u.), in Eisessig eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2 + 1^1/_2 CH_3\cdot CO_2H$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_8N_2 = C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2$. *B.* Bei 2-stdg. Einleiten nitroser Gase (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine äther. Suspension des Naphthacendichinondihydrids (s. o.) (KN., SCHM., *A.* **293**, 115). — Mikroskopische weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in Äther und Alkohol, leichter in Eisessig. Unlöslich in Alkalien. — Zersetzt sich bei 115—130° unter Rückbildung des Naphthacendichinondihydrids. Bei weiterem Einleiten nitroser Gase in die äther. Suspension der Verbindung $C_{18}H_{12}O_8N_2$ entsteht unter Zersetzung des Äthers Benzoylbrenztraubensäure (Syst. No. 1315).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_8N_2 + 1^1/_2CH_3\cdot CO_2H = C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2 + 1^1/_2CH_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Einleiten nitroser Gase (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in das in Eisessig suspendierte Naphthacendichinon-dihydrid (KN., SCHM., *A.* **293**, 114). — Weiße zersetzliche Prismen. Schwer löslich in den meisten Solvenzien. Beginnt bei 60° sich unter Rückbildung des Naphthacendichinondihydrids zu zersetzen.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthacendichinon-dihydrid (s. o.) mit viel überschüssigem konz. Ammoniak auf 100° (KN., SCHM., *A.* **293**, 112). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in Alkalien. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

9.10-Dioxy-naphthacen-chinon, Isoäthindiphthalid $C_{18}H_{10}O_4$ von nebenstehender Formel, siehe Syst. No. 811.

15.16-Dichlor-9.10.11.12-tetraoxo-naphthacen-hexahydrid-(9.10.11.12.15.16), Naphthacendichinon-dichlorid $C_{18}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4<^{CO\cdot CCl\cdot CO}_{CO\cdot CCl\cdot CO}>C_6H_4$. *B.* Durch 1-stdg. Einw. einer Lösung von Chlor in Eisessig auf gepulvertes Naphthacendichinon (VOSWINCKEL, *B.* **38**, 4016). — Rhombenähnliche Krystalle (aus Nitrobenzol oder viel Eisessig). Schmilzt

bei 175° (nach vorherigem Sintern). — Wird von Reduktionsmitteln in 9.10-Dioxy-naphthacenchinon übergeführt. Bei gelindem Erwärmen mit Natronlauge entsteht neben wenig Naphthacenchinhydron (vgl. V., *B.* **42**, 465) eine Säure $C_{18}H_{10}O_6$ (s. u.).

Säure $C_{18}H_{10}O_6$ vom Schmelzpunkt 185°, vielleicht 3-Oxy-2-[o-carboxy-benzoyl]-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ CO-C\cdot OH\end{matrix}\right.$. *B.* Neben etwas Naphthacenchinhydron (vgl. Voswinckel, *B.* **42**, 465), durch Einw. von Natronlauge auf Naphthacendichinondichlorid (V., *B.* **38**, 4017). — Hellgelbe Prismen (aus stark verd. Alkohol + etwas Salzsäure). Sublimiert bei 110°, schmilzt bei 185°. Ziemlich leicht löslich, außer in kaltem Wasser. — Färbt Beizen schwach an. — $Ag_2C_{18}H_8O_6 + H_2O$. Zinnoberrote Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 160° und zersetzt sich bei 183°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird nach mehrstündigem Stehen unter der Mutterlauge in Methylalkohol unlöslich.

15-Brom-9.10.11.12-tetraoxo-naphthacen-hexahydrid-(9.10.11.12.15.16), Naphthacendichinon-hydrobromid $C_{18}H_9O_4Br = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot CBr\cdot CO\\ CO\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\right>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. 9-Hydrat $C_{18}H_{11}O_5Br = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)_2\cdot CBr\cdot CO\\ CO\text{——}CH\cdot CO\end{matrix}\right>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(OH)_2\cdot CBr\cdot CO\\ C(OH)=C\text{——}CO\end{matrix}\right>C_6H_4$ (15-Brom-9.9.10-trioxy-9.15-dihydro-naphthacenchinon). *B.* Durch 8—10-tägige Einw. von Brom auf eine mit wenig Wasser versetzte Eisessig-Aufschlämmung des Naphthacendichinons (Voswinckel, *B.* **38**, 4019). — Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 198°. Löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Natronlauge entsteht hauptsächlich eine Säure $C_{18}H_{10}O_6$ (s. u.).

Säure $C_{18}H_{10}O_6$ vom Schmelzpunkt 199°. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf das Hydrat $C_{18}H_{11}O_5Br$ des Naphthacendichinonhydrobromids oder auf Naphthacendichinonoxyd, s. nebenstehende Formel (Voswinckel, *B.* **38**, 4020). — F: 199°.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CO\\ CO\cdot C\cdot CO\end{matrix}\right>C_6H_4 \quad (\text{C—C überbrückt durch } >O)$$

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_4$.

1. ***4-[Acetyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-benzoyl-methid]-(4)*** $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CH\\ CO\text{————————}CO\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CH\\ CO\text{————————}C\cdot OH\end{matrix}\right.$.

3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-benzoylaceton-(4) $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_6H_4\left<\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CCl\\ CO\text{————————}CO\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CCl\\ CO\text{————————}C\cdot OH\end{matrix}\right.$ s. Syst. No. 811.

2. ***2-[Acetyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.4)*** $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}\right.$.

3-Chlor-2-[acetyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-benzoylaceton-(2) $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CCl\end{matrix}\right.$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und 2 Mol.-Gew. Natriumbenzoylaceton in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2407). — Gelbe Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 427). F: 109°. Natriumalkoholat färbt die alkoh. Lösung violett, nach einigen Stunden rot.

3. ***Bis-[1.3-dioxo-2-methyl-hydrindyl-(2)], Bis-[α.γ-diketo-β-methyl-hydrinden], Dimethyl-bisdiketohydrinden*** $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C(CH_3)\cdot(CH_3)C<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Bisdiketohydrindenkalium mit Methyljodid auf 100° (Gabriel, Leupold, *B.* **31**, 1163). Durch Oxydation von α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden mit Kaliumpersulfat (G., L.). — Farblose Tafeln oder schief abgeschnittene Nadeln (aus Alkohol). F: 203—205°. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

3. **Bis-[2.6-dioxo-4-phenyl-cyclohexyl]-methan, Methylen-bis-phenyldihydroresorcin** $C_{25}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}\rangle CH\cdot CH_2\cdot HC\langle{}^{CO\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}\rangle CH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenyldihydroresorcin und Formaldehyd in wäßr. Lösung (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 371). — Nadeln (aus Alkohol). F: etwa 212°. — Geht beim Erhitzen mit Eisessig in 1.8-Dioxo-3.6-diphenyl-xanthen-oktahydrid über.

4. **Tetraoxo-Verbindung** $C_{26}H_{26}O_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Bei der Oxydation von Dioxy-methyl-äthyl-naphthalin (Bd. VI, S. 988) mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (BEHAL, AUGER, *Bl.* [3] **3**, 126). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 182°.

[Strukturformeln: CH_3, CO, $C(C_2H_5)\cdot(C_2H_5)C$, CO, CH_3, CH_2, CO, OC, CH_2 — oder — CO, $C(C_2H_5)\cdot(C_2H_5)C$, CO, $CH_3\cdot$, CH_2, CO, OC, CH_2, $\cdot CH_3$]

10. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. **9.10.11.12-Tetraoxo-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12), Naphthacendichinon** $C_{18}H_8O_4$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Eintragen von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Syst. No. 811) in rauchende Salpetersäure (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1283) oder durch Zutropfen von konz. Salpetersäure zu einer Aufschlämmung von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon in kaltem Eisessig (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 726). —. Kastanienbraune, quadratische oder oblonge Tafeln (aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat). Sintert von 325° an und schmilzt bei 330—333° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit (G., L.). Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig (G., L.), leicht löslich in Pyridin (D., W.). — Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor wird Dioxynaphthacenchinon zurückerhalten, ebenso durch Schmelzen mit KOH bei 300° oder beim Kochen mit Kalilauge (G., L.). Dieselbe Reduktion erfolgt leicht beim Lösen in unreinem Pyridin, sowie beim Behandeln mit Schwefelammonium oder Ferrosalzen (D., W.). Naphthacendichinon liefert mit Chlorkalklösung Naphthacendichinonoxyd, s. nebenstehende Formel, (Syst. No. 2503) (VOSWINCKEL, *B.* **38**, 4020). Gibt mit einer Lösung von Chlor in Eisessig Naphthacendichinon-dichlorid (S. 898) (V., *B.* **38**, 4016). Mit Brom in Eisessig entsteht das Hydrat $C_{18}H_{11}O_5Br$ des Naphthacendichinon-hydrobromids (S. 899) (V., *B.* **38**, 4019). Liefert beim Erwärmen mit 25% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure ein Trioxynaphthacenchinon $C_{18}H_{10}O_5$ (D., W.). Bei der Einw. von Natriumnitrit und 40% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure entsteht ein in Wasser mit tiefblauer Farbe, sonst sehr wenig lösliches Produkt, das wahrscheinlich noch höher hydroxyliert ist (D., W.). Naphthacendichinon liefert mit Phenol, Eisessig und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 837) (V., *B.* **42**, 458).

[Strukturformeln: CO, C, CO / CO, C, CO — CO, C, CO, O, CO, C, CO — HO, $C_6H_4\cdot OH$, C, C, CO, C, C, CO, HO, $O\cdot CO\cdot CH_3$]

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{19}H_{10}O_4$.

1. ***2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4)*** $C_{19}H_{10}O_4$ = [Strukturformel: CO, C—HC, CO, CO, CH, CO].

3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4), „Brom-α-naphthochinon-diketohydrinden" $C_{19}H_9O_4Br = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C-HC\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4}_{CO\cdot CBr}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) mit Natrium-Indandion-(1.3)-carbonsäure-(2)-äthylester in Alkohol auf 150° (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1553). Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und Indandion-(1.3) durch alkoh. Natriumäthylat (STADLER,

B. **35**, 3957). — Gelbe Nadeln. F: 278° (Li., La.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform (St.). Gibt mit alkoh. Alkalilauge violette Lösung (Li., La.). — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht die Säure $C_6H_4<\overset{C(CO_2H)}{\underset{CO}{}}>C\cdot HC<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 1348) (St.). — Ammoniumsalz. Blau. Verliert an der Luft und beim Erhitzen NH_3 (St.). — $NaC_{19}H_8O_4Br$. Blaue, nach dem Trocknen grün metallglänzende Flocken (St.).

Monoxim $C_{19}H_{10}O_4NBr = C_{19}H_9O_3Br:N\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 233° (Stadler, *B.* **35**, 3958).

3 - Brom - 2 - [2 - brom - 1.3 - dioxo - hydrindyl - (2)] - naphthochinon - (1.4), „Brom - α-naphthochinon-bromdiketohydrinden“ $C_{19}H_8O_4Br_2 = C_6H_4<\overset{CO\cdot C-BrC<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>C_6H_4}{\underset{CO\cdot CBr}{}}$. *B.* Durch Bromieren des 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinons-(1.4) in Eisessig (Stadler, *B.* **35**, 3964). — Gelbe Flitter (aus Eisessig). F: 225°. — Liefert mit Natriumäthylat 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) zurück.

2. ***[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-methan, Methenyl-bis-[indandion-(1.3)]*** $C_{19}H_{10}O_4 = C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>C:CH\cdot HC<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Methenol-indandion-(1.3) (S. 868) bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol, sowie durch Einw. von Indandion-(1.3) auf 2-Methenol-indandion-(1.3) (Errera, *G.* **32** II, 330; **33** I, 418, 421). Aus Indandion-(1.3) und Chloroform in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (Kötz, Zörnig, *J. pr.* [2] **74**, 441). — Rote Nadeln (aus heißem Xylol). F: 303° (E., *G.* **33** I, 422; K., Z.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol (E., *G.* **33** I, 422). — Beim Stehen mit Ammoniak (D: 0,95) bilden sich 2-Aminomethylen-indandion-(1.3) (Syst. No. 698), Indandion-(1.3) und Dibenzoylenpyridin, s. nebenstehende Formel, (Syst. No. 3230) (E., *G.* **33** I, 424). Methenylbisindandion reagiert mit Hydroxylamin je nach den Bedingungen unter Bildung des Dioxims des Indandions-(1.3) (S. 695), des 2-[Hydroxylaminomethen]-indandions-(1.3) (S. 868) und des Anhydro-methenylbisindandion-monoxims

$$C_6H_4<\overset{CO\cdot C-CH=C\cdot CO}{\underset{C\;-\;N\;-\;C}{}}>C_6H_4$$

$$C_6H_4<\overset{CO}{\underset{C=N-O-C}{}}>C:CH\cdot C<\overset{CO}{}>C_6H_4$$ (Syst. No. 4298) (E., *G.* **33** II, 152). Methenylbisindandion liefert in Wasser schwer lösliche, gelbe Alkalisalze; durch siedende Basen wird es zersetzt (E., *G.* **33** I, 423).

3. **2.5-Dibenzoyl-benzochinon-(1.4), Dibenzoyl-p-chinon** $C_{20}H_{12}O_4 = OC<\overset{C(CO\cdot C_6H_5):CH}{\underset{CH:C(CO\cdot C_6H_5)}{}}>CO$. Vielleicht besitzt die aus β-Benzoyl-acrylsäure und Essigsäureanhydrid entstehende Verbindung $(C_{10}H_6O_2)x$ diese Konstitution; s. bei β-Benzoyl-acrylsäure, Syst. No. 1296.

4. **Verbindung** $C_{28}H_{28}O_4$ aus ms-Cinnamyliden-acetylaceton, s. S. 735.

11. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{20}H_{10}O_4$.

1. ***Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4'), Di-[naphthochinon-(1.2)-yl-(4)], Di-β-naphthochinon*** $C_{20}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln der Verbindung $C_{20}H_{10}(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 812) mit Bromwasser oder beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (Stenhouse, Groves, *A.* **194**, 206, 210). Durch Oxydation von 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') mit Bromwasser (St., G.) oder mit Salpetersäure (D: 1,48) (Korn, *B.* **17**, 3024). Bei der Oxydation von 2-Amino-naphthol-(1) durch Eisenchlorid oder CrO_3 (Zincke, Rathgen, *B.* **19**, 2483). — Orangefarbene Prismen. Schmilzt nicht bei 300° (Chattaway, *Soc.* **67**, 663). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (St., G.). Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure (St., G.). — Wird von $KMnO_4$ zu

$$C_6H_4<\overset{C=CH}{\underset{CO-CO}{}}\quad\overset{HC=C}{\underset{OC-CO}{}}>C_6H_4$$

Benzil-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 1360) oxydiert (K., *B.* **17**, 3021). Absorbiert in alkal. Lösung Sauerstoff unter Bildung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (HOOKER, WALSH, *Soc.* **65**, 322; vgl. K., *B.* **17**, 3020). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Dinaphthyl-(1.1′) (K., *B.* **17**, 3020). Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor in Essigsäure oder mit wäßr. schwefliger Säure entsteht 3.4.3′.4′-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1′) (ST., G.). Verbindet sich mit Anilin zu Dianilinodinaphthochinondianil $C_{32}H_{20}O_2N_4$ (Syst. No. 1875); daneben entsteht Anilino-naphthochinon-anil (Syst. No. 1874) (K., *B.* **17**, 3022).

Chinhydron $C_{40}H_{24}O_8 = (O:)_2C_{10}H_5\cdot C_{10}H_5(:O)_2 + (HO)_2C_{10}H_5\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Möglicherweise hat die als 4-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) $(HO)_2C_{10}H_5\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ oder 3.3′-Dioxy-[dinaphthyl-(1.1′)-chinon-(4.4′)] $(HO)(O:)C_{10}H_5:C_{10}H_5(:O)(OH)$ Syst. No. 812 eingeordnete Verbindung $C_{20}H_{12}O_4$ die Formel $C_{40}H_{24}O_8$ und ist als Chinhydron obiger Konstitution aufzufassen.

2. ***Dinaphthyl-(2.2′)-dichinon-(1.4; 1′.4′), Di-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)], Di-α-naphthochinon*** $C_{20}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben viel 2-Brom-naphthochinon-(1.4) bei der Oxydation von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) mit Salpetersäure (D: 1,48) (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 546; vgl. MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 632, 808; M., *B.* **32**, 868). Bei der Einw. von Äthylanilin auf α-Naphthochinon in siedendem Eisessig, neben Äthylanilino-α-naphthochinon (ELSBACH, *B.* **15**, 1812). In geringer Menge neben 2-[Naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) bei der Oxydation von Dinaphthyl-(2.2′) mit CrO_3 und Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 661; vgl. auch STAUB, SMITH, *Soc.* **47**, 104). Beim Übergießen von salzsaurem 1.1′-Dioxy-4.4′-diamino-dinaphthyl-(2.2′) mit Salpetersäure (D: 1,4) (WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2663). — Gelblichweiße Krystalle, die sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig, Xylol oder Pyridin oder bei längerem Aufbewahren grünlich oder bräunlich färben. Zersetzt sich zwischen 270—280° (W., D.). Riecht schwach juglonartig (W., D.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Dinaphthyl-(2.2′) (W., D.). Beim Kochen mit verd. Kalilauge an der Luft entsteht 3.3′-Dioxy-dinaphthyl-(2.2′)-dichinon-(1.4; 1′.4′) $C_{20}H_{10}O_6$ (Syst. No. 857) (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 662). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig 1.4.1′.4′-Tetraoxy-dinaphthyl-(2.2′) (M., H., *Soc.* **57**, 632). Gibt mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung gelbliche, oberhalb 300° schmelzende Nadeln (M., *B.* **32**, 869).

Monoxim $C_{20}H_{11}O_4N = C_{20}H_{10}O_3:N\cdot OH$. *B.* Aus Di-α-naphthochinon und Hydroxylamin in Essigsäure (M., *B.* **32**, 868). — Rötlichbraune Blättchen. F: oberhalb 306°. Löst sich in Alkalien mit schön blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner, nach dem Verdünnen mit Wasser mit violetter Farbe. Die alkal. Lösung wird durch Zinkstaub orange gefärbt, nimmt aber an der Luft ihre blaue Farbe wieder an.

3. Derivat eines ***Di-[naphthochinon-(1.4)-yl-(x)]*** $C_{20}H_{10}O_4 = C_{10}H_5O_2\cdot C_{10}H_5O_2$ ***von unbekannter Verknüpfungsstelle der Naphthalinkerne.***

Dioxim $C_{20}H_{12}O_4N_2 = C_{20}H_{10}O_2(:N\cdot OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Naphthochinon-(1.4)-monoanil, neben anderen Produkten (A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1043). — Hochrotes Pulver. F: oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

2. β-Phenyl-α.γ-diacetyl-α.γ-dibenzoyl-propan, Benzyliden-bis-benzoylaceton, Benzal-bis-benzoylaceton $C_{27}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

Hochschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigschmelzenden Form (s. u.) aus Benzoylaceton und Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2131). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Liefert durch Erhitzen mit verd. Kalilauge 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5), durch Einw. von Chlorwasserstoff in Alkohol 2.6-Diphenyl-1-acetyl-3-benzoyl-cyclohexen-(5)-on-(4). Durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht 2.6-Diphenyl-1-acetyl-3-benzoyl-cyclohexen-(5)-oxim-(4).

Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. — F: 121° (K., E.). Leichter löslich als das Isomere. Lagert sich in Gegenwart von Piperidin leicht in das Isomere um. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine dunkelrote Färbung.

[m-Nitro-benzal]-bis-benzoylaceton $C_{27}H_{23}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Nitro-benzaldehyd und Benzoylaceton in wenig Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1376). — Farblose Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 229—230° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig.

12. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_4$.

$\omega.\omega$-Bis-[2.6-dioxo-4-phenyl-cyclohexyl]-toluol, Benzal-bis-[phenyldihydroresorcin] $C_{31}H_{28}O_4$ = $C_6H_5 \cdot HC\langle{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CO}\rangle CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC\langle{CO \cdot CH_2 \atop CO \cdot CH_2}\rangle CH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenyldihydroresorcin und Benzaldehyd in absol.-alkoh. Lösung (VORLÄNDER, STRAUSS, *A.* **309**, 380). — Krystalle (aus Alkohol). F: etwa 125° (Wasserabspaltung). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Reagiert in alkoh.-wäßr. Lösung sauer und färbt sich mit $FeCl_3$ braun. — Geht beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetanhydrid in 1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-xanthen-oktahydrid über.

13. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_4$.

1. ***o.o-Dibenzil*** $C_{28}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Dioxim (s. u.) in Eisessig beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 311). — Schwefelgelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 120°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Äther, Benzol und heißem Eisessig. Dunkelgrün löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert mit o-Phenylendiamin ein Bis-chinoxalin $C_{40}H_{26}N_4$.

Dioxim, Bis-[isonitroso-desoxybenzoin] $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o.o-Didesoxybenzoin (S. 841) mit Amylnitrit und Natriumäthylat (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 310). — Sternförmig angeordnete weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. Unverändert löslich in H_2SO_4. Liefert ein gelbliches Natriumsalz, das sich in Wasser mit goldgelber Farbe löst.

2. ***Bis-[3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-acetyl-benzoyl-methan, $\alpha.\alpha$-Diindonyl-benzoyl-aceton*** $C_{28}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot CO)(C_6H_5 \cdot CO)C\left[C\langle{CH \atop C_6H_4}\rangle CO\right]_2$. *B.* Aus 1-Brom-inden-(1)-on-(3) und Benzoylacetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2432). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 258°.

14. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_4$.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_4$.

1. ***Dianthryl-(1.1')-dichinon-(9.10; 9'.10'), Di-[anthrachinon-(9.10)-yl-(1)], $\alpha.\alpha$-Dianthrachinonyl*** $C_{28}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon durch Einw. von Kupferchlorür oder -bromür auf das in konz. Schwefelsäure dargestellte Diazoniumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906). — Saure (SCHOLL, D. R. P. 190799; *C.* **1908** I, 568), sowie neutrale oder alkalische (SCH., D. R. P. 197933; *C.* **1908** I, 1865) Reduktionsmittel liefern die Verbindung $C_{28}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CO CO CO CO CO C C CO

2. ***Dianthryl-(2.2')-dichinon-(9.10; 9'.10'), Di-[anthrachinon-(9.10)-yl-(2)], $\beta.\beta$-Dianthrachinonyl*** $C_{28}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon durch Einw. von Kupferchlorür oder -bromür auf das in konz. Schwefelsäure hergestellte Diazoniumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906).

CO CO CO CO

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_{30}H_{18}O_4$.

1. ***2.2'-Dimethyl-dianthryl-(1.1')-dichinon-(9.10; 9'.10'), Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)]*** $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Jod-2-methyl-anthrachinon mit Kupferpulver auf ca. 290°; zur Isolierung wird das Produkt mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ verküpt und durch Einleiten von Luft gefällt (SCHOLL, *B.* **40**, 1696; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 180157; *C.* **1907** I. 680); durch Einw. von Kupferpulver und Essigsäureanhydrid auf das in konz. Schwefelsäure dargestellte und getrocknete Diazoniumsulfat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons (SCH., *B.* **40**, 1697; B. A. S. F., D.R.P. 184495; *C.* **1907** II, 434) oder durch Einw. von Kupferchlorür oder -bromür auf das Diazoniumsulfat (B. A. S. F., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906). — Braungelbe Prismen (aus 70—80 Tln. siedendem Xylol). F: 366—367° (korr.); leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCH.). — Wird durch Chromsäure in sied. Eisessig zu Dianthrachinonyl-dicarbonsäure oxydiert (SCH.). Beim Erhitzen auf 350—380°, beim Erhitzen mit Ätzkali und Alkohol, mit 50%iger wäßr. Kalilauge oder mit Chlorzink (B. A. S. F., D. R. P. 174494, 175067; *C.* **1906** II, 1296, 1537) sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 230—250° (B. A. S. F., D. R. P. 212019; *C.* **1909** II, 488) entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{14}O_2$ [Indanthren-Goldorange (Pyranthron); vgl. *Schultz, Tab.* No. 760] (S. 851).

6.6'-Dichlor-2.2'-dimethyl-dianthryl-(1.1')-dichinon-(9.10; 9'.10'), Bis-[6-chlor-2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] $C_{30}H_{16}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon durch aufeinanderfolgende Reduktion, Diazotierung und Behandlung mit Kupferpulver (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II, 396). — Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. — Beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln entsteht ein gelbroter Küpenfarbstoff.

7.7'-Dichlor-2.2'-dimethyl-dianthryl-(1.1')-dichinon-(9.10; 9'.10'), Bis-[7-chlor-2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] $C_{30}H_{16}O_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Chlor-1-nitro-2-methyl-anthrachinon durch aufeinanderfolgende Reduktion, Diazotierung und Behandlung mit Kupferpulver (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211927; *C.* **1909** II. 396). — In organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. — Beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln entsteht ein gelbroter Küpenfarbstoff.

2. ***Bis-[1.3-dioxo-2-phenyl-hydrindyl-(2)], Bis-[α.γ-diketo-β-phenyl-hydrinden], Diphenyl-bisdiketohydrinden*** $C_{30}H_{18}O_4$ = $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)-(C_6H_5)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine alkoh. Lösung von 1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrinden (NATHANSON, *B.* **26**, 2580). — Lanzettförmige Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_{32}H_{22}O_4$.

1. ***Bis-[1.3-dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrindyl-(2)], Dimethyl-diphenyl-bisdiketohydrinden*** $C_{32}H_{22}O_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5)-(C_6H_5)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Ansäuern der mit 1 g $NaNO_2$ versetzten Lösung von 1 g 1.3-Dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden in 15 ccm verd. Alkohol mit verd. Schwefelsäure (BLANK, *B.* **29**, 2379). Beim Stehen von 2-Brom-1.3-dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden mit Alkohol (B.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 209°. Leicht löslich in warmem Essigester, Äther, Benzol und in kaltem Chloroform.

2. ***Bis-[1.3-dioxo-2-m-tolyl-hydrindyl-(2)], Bis-[α.γ-diketo-β-m-tolyl-hydrinden], Di-m-tolyl-bisdiketohydrinden*** $C_{32}H_{22}O_4$ = $C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_4 \cdot CH_3)-(CH_3 \cdot C_6H_4)C{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine alkoh. Lösung von 1.3-Dioxo-2-m-tolyl-hydrinden (BRAUN, *B.* **28**, 1391). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 203—205°.

15. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-46}O_4$.

1.2;5.6-Diphthalyl-anthracen, Anthraflavon (vgl. *Schultz, Tab.* No. 759) $C_{30}H_{14}O_4$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-anthrachinon und dessen in der Seitenkette substituierten Halogen-Derivaten durch Erhitzen mit Alkalien (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199756; *C.* **1908** II, 460).[1] — Goldgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 360°. In Benzol, Alkohol, Äther und Aceton schwer löslich; in Alkalien unlöslich. Lösung in konz. Schwefelsäure bläulichrot. — Gibt bei der Sulfurierung eine die Wolle braun färbende Sulfonsäure.

16. Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-52}O_4$.

2.6-Di-[α-naphthoyl]-anthrachinon $C_{36}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6)-dichlorid und Naphthalin durch 20-stdg. Erhitzen mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol auf 75—80° (Seer, *M.* **32**, 165). — Dunkelbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 183—185°.

E. Pentaoxo-Verbindungen.

1. Pentaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Cyclopentanpenton, Pentaketopentamethylen, wasserfreie Leukonsäure $C_5O_5 = \begin{matrix}OC-CO\\OC-CO\end{matrix}\!\!>CO$. **Hydrat, Leukonsäure** $C_5H_8O_9 = \begin{matrix}(HO)_2C-C(OH)_2\\(HO)_2C-C(OH)_2\end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Bei der Einw. von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (Syst. No. 824) (Will, *A.* **118**, 183). — Krystallisiert aus Salpetersäure (D: 1,36) in kleinen Nadeln von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_{10}$, die bei 100° in $C_5H_8O_9$ übergehen (Nietzki, Benckiser, *B.* **19**, 301). Schmeckt süß; äußerst löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Äther (Ni., B., *B.* **19**, 301). — Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: Nasini, Anderlini, *G.* **24** I, 165. Elektrische Leitfähigkeit: Coffetti, *G.* **30** II, 244. Bleibt bei 100° unverändert; geht in höherer Temperatur in Krokonsäure über (Lerch, *A.* **124**, 40). Wird von Reduktionsmitteln zu Krokonsäure reduziert: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures Ammoniak, mit H_2S aber Thiokrokonsäure $C_5H_2O_4S$ (L.). Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$ (L.). Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Soda oder K_2CO_3 purpurrot und dann farblos, enthält aber keine Krokonsäure (Ni., B., *B.* **19**, 302). Gibt mit Hydroxylamin ein Tetra- und ein Pentaoxim (Ni., B., *B.* **19**, 303; Ni., Rosemann, *B.* **22**, 916). Mit o-Toluylendiamin entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4127) (Ni., B., *B.* **19**, 776). — $KC_5H_7O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ag_3C_5H_5O_9$. Gelblicher Niederschlag (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_9)_2$ (im Vakuum über H_2SO_4). Flockiger gelblichweißer Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_5O_9)_2$. Blaßgelber Niederschlag (W.; L.).

$CH_3\cdot C_6H_4<\begin{matrix}N=C——C=N\\N=C\quad C=N\end{matrix}>C_6H_4\cdot CH_3$ (mit CO-Brücke)

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wiesen Hepp, Uhlenhuth, Römer (*B.* **46**, 709) und Ullmann, Klingenberg (*B.* **46**, 714, 721) nach, daß das Anthraflavon die Zusammensetzung $C_{30}H_{16}O_4$ und die Konstitution eines 3.4;3'.4'-Diphthalylstilbens (Di-[anthrachinon-(9.10)-yl-(2)]-äthylens) (s. nebenstehende Formel) besitzt.

Tetraoxim $C_5H_4O_5N_4 = \begin{matrix} HO\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH) \\ HO\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH) \end{matrix} > CO$. *B.* Entsteht neben dem Pentaoxim aus Krokonsäure und salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* **22**, 916). — *Darst.* Man trägt 30 g krokonsaures Kalium allmählich und unter Abkühlen in Salpetersäure (45 g Säure vom spez. Gew. 1,39 und das gleiche Vol. Wasser) ein, verdünnt die Lösung auf $^1/_2$ Liter, gibt 180 g salzsaures Hydroxylamin hinzu und erwärmt einige Stunden lang auf 40—50° und dann $^1/_2$ Tag auf 100°; man löst den gebildeten Niederschlag in kalter verd. Sodalösung und leitet in die filtrierte Lösung CO_2; hierdurch wird nur das Pentaoxim gefällt; das Filtrat davon fällt man durch Salzsäure (NI., R.). — Gleicht dem Pentaoxim. Verpufft gegen 160°. — Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetraamino-cyclopentadien-(1.3)-ol-(5) (Syst. No. 1825) reduziert. — $Na_2C_5H_2O_5N_4$. Gelbe Nadeln, erhalten durch Fällen einer Lösung des Tetraoxims in Soda mit NaCl (NI., R.).

Pentaoxim $C_5H_5O_5N_5 = \begin{matrix} HO\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH) \\ HO\cdot N:C\cdot C(:N\cdot OH) \end{matrix} > C:N\cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wäßr. Leukonsäurelösung mit salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 304). Entsteht auch aus Krokonsäure und salzsaurem Hydroxylamin (NI., *B.*). *Darst.* Siehe oben beim Tetraoxim. — Hellgelbe kugelige Krystallaggregate. Zersetzt sich bei 172°, ohne zu schmelzen, unter schwachem Verpuffen (NI., B.). Fast unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löslich in Alkalien (NI., B.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Bildung von NH_3 und KCN (NI., B.). Wird von $SnCl_2$ + Salzsäure zu 1.2.3.4.5-Penta-amino-cyclopentadien reduziert (NI., ROSEMANN, *B.* **22**, 919). — $K_2C_5H_3O_5N_5$. Wird durch Lösen des Pentaoxims in Kalilauge und Fällen mit Alkohol in braungelben, äußerst explosiven Flocken erhalten (NI., B.).

Tetraacetat des Leukonsäurepentaoxims $C_{13}H_{13}O_9N_5 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3) \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3) \end{matrix} > C:N\cdot OH$. Hydrat $C_{13}H_{13}O_9N_5 + H_2O$. *B.* Aus dem Pentaoxim und Essigsäureanhydrid bei 40—50° (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* **22**, 918). — Nadeln (aus Benzol). Krystallisiert aus Chloroform $CHCl_3$-haltig. Zersetzt sich beim Erhitzen über 50°. Schwer löslich in heißem Chloroform und Benzol.

2. Cyclohexanpenton, Pentaketohexamethylen $C_6H_2O_5 = H_2C<\begin{matrix} CO\cdot CO \\ CO\cdot CO \end{matrix}>CO$.

3-Diazid des 6-Nitro-cyclohexanpentons-(1.2.3.4.5) $C_6HO_6N_3 = O_2N\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot CO \\ CO\cdot CO \end{matrix}>C(N_2)$ s. Anhydro-[6-nitro-2.5-dioxy-3-diazo-benzochinon-(1.4)], Syst. No. 2200.

3. 1-Methyl-cyclohexanpenton-(2.3.4.5.6) $C_7H_4O_5 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot CO \\ CO\cdot CO \end{matrix}>CO$.

1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dioxim-(3.5) bezw. **3.5-Dinitroso-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dinitroso-2-methyl-phloroglucin** oder andere desmotrope Formen $C_7H_6O_5N_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix} CO\cdot C(:N\cdot OH) \\ CO\cdot C(:N\cdot OH) \end{matrix}>CO$ bezw. $CH_3\cdot C_6(NO)_2(OH)_3$ usw. *B.* Wird aus Methylphloroglucin, Kaliumnitrit und Eisessig als Kaliumsalz erhalten (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 55). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Essigester). Verliert das Wasser im Vakuum bei 100°. Zersetzt sich bei 154—155° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser. — Tauscht bei der Behandlung mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin nur ein Sauerstoffatom aus. — $KC_7H_5O_5N_2 + H_2O$. Kupferrote Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 110°. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. Pentaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_5$.

β.δ.ζ-Trioxo-x.x-dibenzoyl-heptan $C_{21}H_{18}O_5 = C_7H_8O_3(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.α'-Diacetyl-aceton mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Benzol (FEIST, BELART, *B.* **28**, 1824). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln; löslich in Alkalien, auch in Soda. — Das rohe Reaktionsprodukt zerfällt bei der Destillation in CO_2, Essigsäure, Benzoylaceton und eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation von rohem β.δ.ζ-Trioxo-x.x-dibenzoyl-heptan (FEIST, BELART, *B.* **28**, 1825). — Nädelchen. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Soda.

F. Hexaoxo-Verbindungen.

1. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Cyclohexanhexon, Hexaketohexamethylen, Trichinoyl $C_6O_6 = OC\langle{}^{CO-CO}_{CO-CO}\rangle CO$. Hydrat $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$. *B.* Aus Hexaoxybenzol durch Behandlung mit Chlor (LERCH, *A.* **124**, 34) oder Salpetersäure (L.; NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 506, 1842). Beim Behandeln von Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure (Syst. No. 847) mit Chlor oder mit Salpetersäure (L.). Aus Rhodizonsäure-diimid mit mäßig konz. Salpetersäure (N., B., *B.* **18**, 504). Ebenso aus 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol (N., B., *B.* **18**, 504). — *Darst.* Man trägt allmählich 1 Tl. salzsaures 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol in 3 Tle. eiskalte Salpetersäure (D: 1,4) ein (die Reaktionstemperatur ist zwischen 20° und 25° zu halten), gibt dann ein gleiches Vol. Wasser und nach einiger Zeit Äther-Alkohol hinzu; das 80% Trichinoyl und 20% Anhydro-[2.5-dioxy-3.6-bisdiazo-benzochinon-(1.4)] [s. bei 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-diazoniumhydroxyd-(3.6), Syst. No. 2200] enthaltende Reaktionsprodukt zieht man mit gesättigter Kochsalzlösung bei 40° aus, welche nur das Trichinoyl löst (N., B., *B.* **18**, 505; HENLE, *A.* **350**, 335). — Nadeln (aus verd. Salpetersäure bei 50°). Farblos (N., B., *B.* **19**, 309). Schmilzt unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd bei ca. 95° (N., B., *B.* **18**, 505), ca. 100° (H.); der Rückstand gibt bei Einw. von Kalilauge krokonsaures Kalium (N., B., *B.* **18**, 509). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (N., B., *B.* **18**, 504). Löslich in Alkali- und Erdalkalisalzlösungen (H.). Löst sich in mit einer Spur konz. Schwefelsäure versetztem Essigsäureanhydrid, ferner in HCl-haltigem siedendem Methylalkohol sowie in Äther in Gegenwart von P_2O_5 mit gelber Farbe, wahrscheinlich als C_6O_6, scheidet sich aber beim Verdunsten der Lösung an feuchter Luft wieder als farbloses Hydrat $C_6O_6 + 8H_2O$ ab (H.). Zersetzt sich in wäßr., alkoh., alkal. Lösung sowie bei Gegenwart von Alkalisalzen oder Erdalkalisalzen unter Bildung von CO_2 und Rhodizonsäure (H.). Scheidet aus HI Jod ab (N., B., *B.* **18**, 505). Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Hexaoxybenzol umgewandelt (N., B., *B.* **18**, 505). Mit SO_2 entsteht Rhodizonsäure (N., B., *B.* **18**, 513). — Verbindungen mit Barythydrat $2C_6O_6 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O$. Rostrotes Pulver. Wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Bildung von Rhodizonsäure und CO_2 zersetzt (HENLE, *A.* **350**, 337). — $2C_6O_6 + 4Ba(OH)_2 + 6H_2O$. Weiß (H.). — $2C_6O_6 + 4Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Weiß. Ist beständig gegen siedende Essigsäure, wird aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt (H.). — $2C_6O_6 + 5Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Weiße Masse, die beim Befeuchten gelb wird und mit Wasser aufquillt. Verliert durch Einw. von Essigsäure schnell und glatt $^1/_5$ seines Gehalts an $Ba(OH)_2$ (H.).

Cyclohexantrion-(2.4.6)-trioxim-(1.3.5), symmetrisches Trichinoyltrioxim bezw. 2.4.6-Trinitroso-1.3.5-trioxy-benzol, eso-Trinitroso-phloroglucin $C_6H_3O_6N_3 = OC\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot CO}_{C(:N\cdot OH)\cdot CO}\rangle C:N\cdot OH$ bezw. $(ON)_3C_6(OH)_3$. *Darst.* Zu einer 8—9° warmen Lösung von 10 g Phloroglucin in 300 ccm Wasser und 12 g Eisessig fügt man etwas Äther und dann eine konz. abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit; nach einer halben Stunde übersättigt man mit Ätzkali und fällt das neutrale Kaliumsalz durch Alkohol; das freie Trioxim erhält man durch Zerlegen des Bleisalzes (s. u.) mit alkoh. Schwefelsäure (BENEDIKT, *B.* **11**, 1375). — Warzig gruppierte Nadeln. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther (B.). — Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht das Ammoniumsalz des 2.4-Diimid-1.3.5-trioxims des Trichinoyls (S. 908) beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit NH_3 auf 100° entsteht das Kaliumsalz des 2-Imid-1.3.5-trioxims des Trichinoyls (s. u.) (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2186). — $K_3C_6O_6N_3$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Kalilauge, unlöslich in schwachem Alkohol; explodiert beim Erhitzen über 130° oder beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure (B.). — Das Bleisalz, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen zimtbraun wird und beim Erhitzen äußerst heftig explodiert (B.).

2-Imid-1.3.5-trioxim des Cyclohexanhexons, Trichinoyl-monoimid-trioxim $C_6H_4O_5N_4 = HN:C\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot CO}_{C(:N\cdot OH)\cdot CO}\rangle C:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes des Trioxims (s. o.) mit Ammoniak auf 100° (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2186). — $K_2C_6H_2O_5N_4$. Nadeln (aus Alkohol).

2.4-Diimid-1.3.5-trioxim des Cyclohexanhexons, Trichinoyl-diimid-trioxim $C_6H_5O_4N_5 = OC<\frac{C(:N\cdot OH)\cdot C(:NH)}{C(:N\cdot OH)\cdot C(:NH)}>C:N\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen des Trioxims (S. 907) mit Ammoniak auf 100° (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2187). — $NH_4C_6H_4O_4N_5$.

Trichinoyl-p-dihydrazon-N.N'-disulfonsäure bezw. **2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-diazosulfonsäure-(3.6)** $C_6H_4O_{10}N_4S_2 = HO_3S\cdot NH\cdot N:C<\frac{CO\cdot CO}{CO\cdot CO}>C:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $HO_3S\cdot N:N\cdot C<\frac{C(OH)\cdot CO}{CO\cdot C(OH)}>C\cdot N:N\cdot SO_3H$ bezw. andere desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Anhydro-[2.5-dioxy-3.6-bisdiazo-benzochinon-(1.4)] (Syst. No. 2200) mit Natriumdisulfit in alkal. Lösung (HENLE, *A.* **350**, 355). — $Na_4C_6O_{10}N_4S_2 + 3 H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verliert das Krystallwasser langsam im Vakuum über H_2SO_4 und ist dann sehr hygroskopisch. Ziemlich löslich in kaltem Wasser; die rote Lösung wird durch heißes Wasser und heiße verdünnte Säuren unter Gasentwicklung zersetzt. Bei kurzem Erwärmen mit 30%iger Schwefelsäure wird Anhydro-[2.5-dioxy-3.6-bisdiazo-benzochinon-(1.4)] zurückgebildet.

Trichinoyl-p-bisdiazid $C_6O_4N_4 = (N_2)C<\frac{CO\cdot CO}{CO\cdot CO}>C(N_2)$ s. Anhydro-[2.5-dioxy-3.6-bis-diazobenzochinon-(1.4)], Syst. No. 2200.

2. Hexaoxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_6$.

1. ***1.3.5-Triäthylon-cyclohexantrion-(2.4.6)*** $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot HC<\frac{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}>CO$ ist desmotrop mit 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin $(CH_3\cdot CO)_3C_6(OH)_3$, Syst. No. 848.

2. ***1.1.2.2-Tetraäthylon-cyclobutandion-(3.4)*** $C_{12}H_{12}O_6 =$

$$\begin{array}{l}(CH_3\cdot CO)_2C-C(CO\cdot CH_3)_2\\ \quad OC-CO\end{array}$$

1.1.2.2-Tetraäthylon-cyclobutandithion-(3.4) $C_{12}H_{12}O_4S_2 = \begin{array}{l}(CH_3\cdot CO)_2C-C(CO\cdot CH_3)_2\\ \quad SC-CS\end{array}$. *B.* Aus Natriumacetylaceton und Brom in CS_2 (WENZEL, *B.* **34**, 1050). — *Darst.* Aus Natriumacetylaceton und Thiophosgen (W.). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 230°. Sehr wenig löslich.

2. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Bis-[2.4.6-trioxo-3.3-dimethyl-cyclohexyl]-methan, Methylen-di-filicinsäure $C_{17}H_{20}O_6 = OC<\frac{C(CH_3)_2\cdot CO}{CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO \text{——} CH_2}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Filicinsäure (S. 856) und Formaldehyd in alkal. Lösung (BOEHM, *A.* **329**, 290). — Farbloses amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braungelb. — Liefert mit Zinkstaub + Natronlauge Filicinsäure und Methylfilicinsäure. Liefert, mit 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol erwärmt, Methylen-bis-[benzolazo-filicinsäure].

2. Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan bezw. **Bis-[2-oxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-methan** $C_{21}H_{28}O_6 = OC<\frac{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot HC<\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}>CO$ bezw. $OC<\frac{C(CH_3)_2\cdot C(OH)}{C(CH_3)_2 \text{——} CO}>C\cdot CH_2\cdot C<\frac{C(OH)\cdot C(CH_3)_2}{CO \text{——} C(CH_3)_2}>CO$. *B.* Aus der Verbindung $OC<\frac{C(CH_3)_2\cdot CO}{C(CH_3)_2\cdot CO}>CH\cdot CH:C<\frac{CO\cdot C(CH_3)_2}{CO\cdot C(CH_3)_2}>CO$ (S. 909) mit Zinkstaub und Kalilauge (HERZIG, WENZEL, REISMANN, *M.* **26**, 1385). Aus „Tetramethylphloroglucin" (S. 860) und Formaldehydlösung in Gegenwart von H_2SO_4 bei 40° oder bei mäßigem Erwärmen mit Kalilauge oder beim

Kochen mit Wasser (H., W., R.). — Nädelchen (aus Benzol-Methylalkohol). F: 173°. Schwer löslich in Methylalkohol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2503).

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO \\ OC\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\end{matrix}C(CH_3)_2$$

3. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_6$.

[2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan bezw. **[2-Oxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan** $C_{21}H_{26}O_6 = OC{<}{C(CH_3)_2\cdot CO \atop C(CH_3)_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH:C{<}{CO\cdot C(CH_3)_2 \atop CO\cdot C(CH_3)_2}{>}CO$ bezw. $OC{<}{C(CH_3)_2\cdot C(OH) \atop C(CH_3)_2 \text{---} CO}{>}C\cdot CH:C{<}{CO\cdot C(CH_3)_2 \atop CO\cdot C(CH_3)_2}{>}CO$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethylbenzaldehyd, CH_3I und methylalkoholischem Kali, neben „Tetramethylphloroglucinaldehyd" (S. 884) (HERZIG, WENZEL, RONA, *M.* **26**, 1364, 1373). Man oxydiert das Kaliumsalz des „Tetramethylphloroglucinaldehyds" mit $KMnO_4$ und kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol bis zur Beendigung der Gasentwicklung (H., W., Ro.). Aus dem „Tetramethylphloroglucinaldehyd" beim Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit wäßr. Methylalkohol (H., W., Ro.). Aus „Tetramethylphloroglucinaldehyd" und „Tetramethylphloroglucin" (S. 860) in siedendem Wasser in Gegenwart von einigen Tropfen Salzsäure (H., W., REISMANN, *M.* **26**, 1383). Durch Verseifen des Äthers $C_{21}H_{25}O_5(O\cdot CH_3)$ (Syst. No. 850) mit konz. Schwefelsäure (H., W., REI.). — Nadeln (aus Chloroform durch Petroläther). F: 217°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Methylalkohol (H., W., REI.). Löslich in Alkali mit intensiv gelber Farbe (H., W., REI.). Mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan (S. 908) (H., W., REI.). Durch Eindampfen der alkal. Lösung entstehen die Kaliumsalze des „Tetramethylphloroglucinaldehyds" und „Tetramethylphloroglucins" (H., W., REI.).

4. Hexaoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. **α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxo-α.ζ-diphenyl-hexan, Diphenylhexaketon** $C_{18}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot[CO]_6\cdot C_6H_5$.

α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-β.ε-dioximino-α.ζ-diphenyl-hexan $C_{18}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot C\cdot C(OH)\cdot C(OH)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5$ (mit Brücken O—N und N—O). *B.* Aus Oxalyldiacetophenon (S. 895) in Chloroform durch salpetrige Säure (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2799; *C.* **1910** I, 1026). — Schwachgelbe Prismen oder benzolhaltige weiße Prismen (aus Benzol). F: 130° (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Essigester, ziemlich schwer in Äther, schwer in Benzol, Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Zerfällt leicht in Oxalsäure und Phenylglyoxylsäurenitril, so in der Kälte in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin, Anilin, o-Toluylendiamin usw., beim Kochen mit verd. Schwefelsäure usw.

2. **α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxo-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan, Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexaketon** $C_{22}H_{18}O_6 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot[CO]_6\cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-β.ε-dioximino-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan $C_{22}H_{20}O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ oder vielleicht $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C\text{—}C(OH)\text{—}C(OH)\text{—}C\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (mit Brücken O—N und N—O). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Mischung von α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-α.ζ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-hexan (S. 896) und

Chloroform (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2802; *C.* **1910** I, 1026). — Gelbweiße Prismen (aus Benzol). F: 113—114° (Gasentwicklung).

5. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O_6$.

Phthalyl-bis-diketohydrinden $C_{26}H_{14}O_6$ = $C_6H_4<(CO)(CO)>CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HC<(CO)(CO)>C_6H_4$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Anhydro-phthalylbisdiketohydrinden (Syst. No. 2503) mit alkoh. Kalilauge bis zur Lösung (MARCHESE, *G.* **37** II, 305). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester). F: 198°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, Essigsäure, löslich in Essigester, sehr leicht löslich in Nitrobenzol. — Bildet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Anhydro-phthalylbisdiketohydrinden zurück. — Die Alkalisalze sind rot, sehr leicht löslich. — $BaC_{26}H_{12}O_6 + 11 H_2O$. Rote, amorphe, grün reflektierende Masse.

6. Hexaoxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_6$.

Trisdiketohydrinden $C_{27}H_{14}O_6$ = $C_6H_4<(CO)(CO)>C[-HC<(CO)(CO)>C_6H_4]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben einer Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ (?) (s. bei $\alpha.\gamma$-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester, Syst. No. 1319) durch Eintragen von 6 g Jod in eine Lösung von 10 g Natrium-$\alpha.\gamma$-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester in 1 Liter heißem Wasser und Erwärmen, bis der anfangs gelbe Niederschlag tief dunkelgrau geworden ist (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2435). Durch längeres Kochen von β-Brom-$\alpha.\gamma$-diketo-hydrinden mit Wasser (F., *B.* **34**, 2147). Durch kurzes Kochen von β-Brom- oder $\beta.\beta$-Dibrom- oder $\beta.\beta$-Dijod-$\alpha.\gamma$-diketo-hydrinden mit $\alpha.\gamma$-Diketo-hydrinden + Natriumäthylat in Alkohol (F.). — Vierseitige Prismen (aus Nitrobenzol). F: 266° (Zers.) (LI., F.). Sehr wenig löslich (LI., F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure und in verd. Alkalien ist gelb (LI., F.). — Beim Sublimieren im Vakuum entstehen Phthalsäure und anscheinend 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Syst. No. 811) (LI., F.). Durch Schütteln mit 2 Mol.-Gew. n/10-Kalilauge entsteht das Dikaliumsalz des Trisdiketohydrindens, bei Anwendung von überschüssigem Kali und Zutritt von Luft bildet sich das rote Dikaliumsalz des Oxy-trisdiketohydrindens (Syst. No. 876), Kochen mit Alkali, auch mit wäßr. Sodalösung, liefert 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (LI., LANDAU, *B.* **34**, 2149). Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in Anhydro-trisdiketohydrinden (s. u.) über (LI., F.).

Anhydro-trisdiketohydrinden $C_{27}H_{12}O_5$, vielleicht **Phthalyldibenzoylenpyran**, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trisdiketohydrinden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat oder Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2438). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 320°. Fast unlöslich. Wird von heißem alkoh. Kali langsam unter Orangefärbung der Flüssigkeit aufgenommen.

$C_6H_4<(CO)(CO)>C<(C(CO \cdot C_6H_4)=C)(C(CO \cdot C_6H_4)=C)>O$ (?)

G. Oktaoxo-Verbindung.

Bis-[2.4.6-trioxo-3.3-dimethyl-5-butyryl-cyclohexyl]-methan, Albaspidin, Polystichalbin, „Methylen-bis-filicinsäurebutanon" $C_{25}H_{32}O_8$ = $OC<(C(CH_3)_2 —— CO)(CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO)>CH \cdot CH_2 \cdot HC<(CO —— C(CH_3)_2)(CO \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5))>CO$ bezw. desmotrope Formen. *V.* In den Wurzeln von Aspidium spinulosum oder Polystichum spinulosum (POULSSON, *A. Pth.* **35**, 98; **41**, 251), sowie anderer Farnpflanzen (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 557), daher in Filixextrakten enthalten (BOEHM, *A. Pth.* **38**, 42). Über die Identität

der aus verschiedenen Quellen dargestellten Präparate s.: H., *Ar.* **237**, 557, 558; B., *A.* **329**, 322 Anm. — *B.* Aus Filixsäure (Syst. No. 4865) durch Kochen mit Alkohol (B., *A.* **318**, 305). Aus 2 Mol.-Gew. „Filicinsäurebutanon" (S. 885) und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in sehr verd. Kalilauge (B., *A.* **318**, 305). — *Darst.* aus Filixextrakt: B., *A. Pth.* **38**, 35; *A.* **318**, 301; vgl. auch H. — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 148—149° (H.), 147° bis 148° (B., *A.* **318**, 302). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Methylalkohol (B., *A.* **318**, 302). Leicht löslich in Ätzalkalilaugen, sehr wenig in Carbonatlösungen (H.; B., *A.* **318**, 302). Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung feuerrot (B., *A. Pth.* **38**, 42; *A.* **318**, 302). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt (B., *A. Pth.* **38**, 42; *A.* **318**, 302; H.); sie reagiert kaum sauer (P., *A. Pth.* **41**, 251). Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Wärme (B., *A. Pth.* **38**, 42; *A.* **318**, 302; H.). Bei der Spaltung mit Natronlauge + Zinkstaub entstehen Buttersäure, Filicinsäure und Methylfilicinsäure (B., *A.* **329**, 290). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhielt Poulsson (*A. Pth.* **41**, 252) ein bei 179° schmelzendes Salz (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947); beim Erwärmen in Eisessig entsteht nach Boehm (*A.* **318**, 270, 303) eine bei 242° schmelzende Verbindung $C_{37}H_{40}O_4N_4$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947). Diazoaminobenzol reagiert unter Bildung von „Benzolazo-filicinsäurebutanon" (B., *A.* **318**, 304). — Pharmakologische Wirkung: Straub, *A. Pth.* **48**, 21.

H. Enneaoxo-Verbindung.

1.3.5-Triäthylon-1.3.5-tribenzoyl-cyclohexantrion-(2.4.6), 2.4.6-Triketo-1.3.5-triacetyl-1.3.5-tribenzoyl-hexamethylen $C_{33}H_{24}O_9$ = $\frac{C_6H_5\cdot CO}{CH_3\cdot CO}\!>\!C\!<\!\frac{CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5)}{CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO\cdot C_6H_5)}\!>\!CO$. *B.* Aus 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin (Syst. No. 848) in Pyridinlösung durch Benzoylchlorid (Heller, Langkopf, *B.* **42**, 2740). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 220° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Äther, Alkohol, Ligroin; löslich in heißem wäßr. Alkali. — Wird durch Kochen mit 80%iger Schwefelsäure in Essigsäure, Benzoesäure und Phloroglucin gespalten. Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht unter Abspaltung von Benzoesäure das Monoxim des 2.4.6-Triacetyl-phloroglucins (Syst. No. 848).

Register für den siebenten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch *Di-*

Bis- siehe auch Di-

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* *Bis-*

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

E.

F.

G.

Di- siehe auch Bis-

J.

N.

O.

P.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite XXV, Spalte 3, Zeile 13 v. u. statt: „**52**" lies: „**50**".
„ 22 Fußnote statt: „$C_6H_5 \cdot O \cdot NH_6$" lies: „$C_6H_5 \cdot O \cdot NH_2$".
„ 52 Zeile 6 v. o. statt: „CH:CH·CH_2·CH_2·CH:CH" lies: „CH:C·CH_2·CH_2·C:CH".
„ 100 „ 2 v. u. statt: „Dibenzoylbenzhydroxamsäure" lies: „N-Acetyl-O.N-dibenzoyl-hydroxylamin".
„ 137 „ 29 v. u. statt: „C_6H_5·CH(O·MgBr)·CH(CH_3)·CBr(CH_3)$_2$" lies: „$C_{12}H_{16}OBr_2Mg$".
„ 137 „ 28 v. u. nach „1298" füge hinzu: „3259".
„ 288 „ 12—13 v. o. statt: „F: 149° (LOSSEN, *B.* **16**, 827)" lies: „F: 151° (LOSSEN, JACOBSON, *A.* **281**, 217)".
„ **323** „ **26** v. o. statt: „$SnCl_4 + C_4H_{10}O$" lies: „$SnCl_4 + 2C_4H_{10}O$".
„ 699 „ 28 v. o. Die Angabe: „Kp_{21}: **111°** (M., D., *Bl.* [3] **25**, 422)" bezieht sich nicht auf das Methyl-n-amyl-keton, sondern auf sein **Oxim** $C_7H_{15}ON$ = CH_3·[CH_2]$_4$·C(:N·OH)·CH_3.
„ 738 „ 26 v. u. statt: „Mesityloxyd-ozonid" lies: „Mesityloxyd-perozonid".
„ 752 „ 25 v. o. nach: „Lösung" schalte ein: „(HARRIES, HÜBNER, *A.* **296**, 321)".
„ 876 „ 26—23 v. u. Der Passus „Man löst . . . . . Schwefelwasserstoff" ist durch den folgenden zu ersetzen: „Man löst Convolvulin in Barytwasser, erhitzt die entstandene Convolvulinsäure mit verd. Schwefelsäure, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Bleicarbonat und entfernt das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff".
„ 876 „ **21** v. u. statt: „aus wäßr. Lösung" lies: „aus Alkohol".
„ 942 bei Carvacryl } ersetze in der Formel „C_6H_2" durch „C_6H_3".
„ 944 „ Thymyl }
„ 965 Spalte 3 bei Knall-natrium, -silber und -zink statt: „715" lies: „722".

Zu Band II.

Seite VII Spalte 3 Zeile 13 v. u. statt: „**52**" lies: „**50**".
„ 7 Zeile 28 v. o. statt: „112" lies: „1121".
„ 91 „ 11 v. u. vor: „F: 104—105°" schalte ein: „Rhombisch bisphenoidisch (KLEIN, *A.* **166**, 199; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, S. IV)".
„ 131 „ 12 v. o. statt: „**118**" lies: „**218**".
„ 203 „ 22 v. o. statt: „Di-o-toluidinoessigsäure (CH_3·C_6H_4·NH)$_2$CH·CO_2H (P. J. MEYER, *B.* **16**, 925)" lies: „o-Toluidino-[4-amino-3-methyl-phenyl]-essigsäure H_2N·C_6H_3(CH_3)·CH(NH·C_6H_4·CH_3)·CO_2H (P. J. MEYER, *B.* **16**, 925; vgl. OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4976; HELLER, *A.* **358**, 352)".
„ **344** „ 8 v. u. statt: „343" lies: „342" und statt: „344" lies: „343".
„ **501** „ 24 v. u. statt: „*C.* **1909 II**, 1690" lies: „*C.* **1909 I**, 1690".
„ **501** „ 19 v. u. statt: „*J. pr.* [2] **31**" lies: „*J. pr.* [2] **32**".
„ **574** „ 3 v. u. statt: „der Malondihydroxamsäure" lies: „des Malonhydroxamsäure-oxims (S. 591)".
„ **587** „ 6 v. o. statt: „von β-Styryl-α-cyan-crotonsäure C_6H_5·CH:CH·C(CH_3):C(CN)·CO_2H" lies: „des Nitrils der 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1319) (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2058; *A.* **294**, 283; vgl. indessen HAWORTH, *Soc.* **95**, 485).

Seite 866 Zeile 10 v. o. statt: „Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester" lies: „Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester".
„ 866 „ 11 v. o. statt: „245" lies: „244".

Zu Band III.

Seite IX Spalte 3 Zeile 13 v. u. statt: „**52**" lies: „**50**".
„ 93 Zeile 4 v. u. statt: „3883" lies: „3889".
„ 258 „ 29 v. u. statt: „$NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot NH$." lies: „$NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH$.".
„ 315 „ 9 v. o. nach: „100°" füge hinzu: „; man schüttelt es mit der doppeltmolekularen Menge frisch gefälltem Silberoxyd und zersetzt die filtrierte Lösung des Silbersalzes mit H_2S".
„ 315 „ 11 v. o. füge hinzu: „—$C_4H_9O_3N+HCl$. Prismen. F: 160—162°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol."
„ 362 „ 8 v. o. hinter: „***Convolvulin***" schalte ein: „***Convolvulinolsäure***".
„ 466 „ 22—26 v. u. sind zu streichen. Vgl. den Artikel β-Campholensäure, Syst. No. 894.
„ 511 „ 10 v. o. statt: „F: 57°" lies: „F: 51°".
„ 649 „ 8 v. o. statt: „*J. pr.* [2] **51**, 310" lies: „*J. pr.* [2] **50**, 310".
„ 820 „ 12 v. o. zwischen „l-Pinonsäure" und „(Syst. No. 1284)" füge ein: „oder der Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus α-Campholensäure".

Zu Band IV.

Seite XIV Spalte 3 Zeile 13 v. u. statt: „**52**" lies: „**50**".
„ 139 Zeile 13 v. u. statt: „Tripropylamin" lies: „Monopropylamin".
„ 418 „ 15 v. u. streiche: „und H_2SO_4".

Zu Band V.

Seite V Spalte 3 Zeile 13 v. u. statt: „**52**" lies: „**50**".
„ 102 Zeile 22 v. o. und Zeile 3 v. u. statt: „Isolauronolsäurenitril" lies: „Infracampholensäurenitril".
„ 102 „ 11 u. 12 v. u. statt: „Nitril der Isolauronolsäure" lies: „Nitril der Infracampholensäure".
„ 102 „ 3 v. u. statt: „Isolauronolsäurenitril" lies: „Infracampholensäurenitril".
„ 103 „ 4 v. o. statt: „Isolauronolsäurenitril" lies: „Infracampholensäurenitril".
„ 159 „ 15 v. o. nach: „neben anderen Produkten" schalte ein: „eine Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ (Konowalow, Ж. **34** II, 44),".
„ 240 „ 28 v. o. statt: „N-Oxyde" lies: „N-Oxyd".
„ 351 „ 11 v. o. statt: „4.5(?)-Dinitroso-3-nitro-toluol" lies: „4.5-Dinitroso-3(?)-nitro-toluol".
„ 452 „ 13 v. u. statt: „*J. pr.* [2] **46**, 48" lies: „*J. pr.* [2] **46**, 487".
„ 526 „ 17 v. o. statt: „carbonsäure-(5)" lies: „carbonsäure-(5)-chlorid".
„ 567 „ 17 v. o. Der Satz „Liefert mit . . . $C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_7$" ist zu streichen.
„ 568 „ 20 u. 21 v. u. Der Satz: „Beim Erhitzen mit . . . . entsteht Dinaphthyläthylen $C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_7$." ist zu streichen.
„ 589 „ 3 v. o. statt: „Glühen von Diphenylessigsäure" lies: „Destillieren von diphenylessigsaurem Barium".
„ 610 „ 16 v. u. statt: „*B.* **9**, 1876" lies: „*B.* **9**, 272".
„ 626 „ 11 v. o. statt: „1113°" lies: „113°".
„ 665 „ 14 v. o. Den Passus: „Liefert . . . Salpetersäure . . . 1-Nitro-anthrachinon (Claus, Hertel, *B.* **14**, 978)" ersetze durch: „Zur Einw. von Salpetersäure auf 9.10-Dibrom-anthracen vgl.: Claus, Hertel, *B.* **14**, 978; Roemer, *B.* **15**, 1787".
„ 708 „ 31 v. u. statt: „s. o." lies: „s. u.".
„ 708 „ 23 v. u. statt: „s. u." lies: „s. o.".
„ 732 „ 5 v. u. statt: „α-Naphthyl-nitro-methans" lies: „α-Naphthyl-nitroacetonitrils".
„ 733 „ 6 v. o. statt: „*β-Naphthyl-nitromethans*" lies: „*β-Naphthyl-nitroacetonitrils*".
„ 742 „ 1 v. o. statt: „***α.β-Diphenyl-α.α-di-p-tolyl-äthan*** $C_{28}H_{26}=(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$" lies: „***α.β-Diphenyl-α.β-di-p-tolyl-äthan*** $C_{28}H_{26}=(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)CH\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)(C_6H_5)$".

Seite 742 Zeile 4 v. o. nach: „*B.* **11**, 70" schalte ein: „; SAGUMENNY, Ж. **12**, 432; *Bl.* [2] **34**, 329".
„ 771 Spalte 1 streiche: „Camphenylchlorid 82" und ersetze: „Camphenilylchlorid 103" durch: „Camphenilylchlorid 82, 103".

Zu Band VI.

Seite IX Spalte 3 Zeile 13 v. u. statt: „52" lies: „50".
„ 47 Zeile 14 v. o. statt: „1.3-Dimethyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3)" lies: „1.5-Dimethyl-2-methoäthyl-cyclohexanol-(1)".
„ 255 „ 1—2 v. o. muß lauten: „**[aci-2.4-Dinitro-phenol]-äthyläther** $C_8H_8O_5N_2$ = $O:C_6H_3(NO_2):NO_2 \cdot C_2H_5$ s. Bd. VII, S. 644".
„ 290 „ 23—24 v. o. muß lauten: „**aci-Trinitrophenol-äthyläther** $C_8H_7O_7N_3$ = $O:C_6H_2(NO_2)_2:NO_2 \cdot C_2H_5$ s. Bd. VII, S. 644.
„ 545 „ 2 v. u. statt: „(D.)" lies: „(S.)".
„ 612 „ 10 v. u. statt: „(C.; Z.)" lies: „(C.)".
„ 648 „ 12 v. u. nach: „AUTHENRIETH" schalte ein: „*Ar.* **233**, 35;".
„ 648 „ 2 v. u. nach: „AUTHENRIETH" schalte ein: „*Ar.* **233**, 34;".
„ 684 „ 31 v. u. statt: „Benzyl-dimethylacetal-" lies: „Benzil-dimethylacetal-".
„ 693 „ 24 v. u. statt: „2539" lies: „2536".
„ 849 „ 18 v. u. statt: „Chinon" lies: „Phenochinon".
„ 903—912 Kolumnenüberschrift statt: „Syst. No. 556" lies: „Syst. No. 557".
„ 941 Zeile 22 v. u. statt: „**[2.6-dibrom-acetoxy-3.5-di-**" lies: „**[2.6-dibrom-4-acetoxy-3.5-di-**".
„ 1036 „ 26 v. u. statt: „oder" lies: „. Aus Phenanthrenchinon durch Erwärmen."
„ 1039 „ 20 v. o. statt: „Bd. I, S. 683 Anm." lies: „Bd. V, S. 683 Anm."
„ 1058 „ 5 v. u. hinter: „*R.* **24**, 131" füge zu: „; **28**, 268".
„ 1104 „ 26 v. u. statt: „2.4.5.5" lies: „2.4.6.6".
„ 1145 „ 31 v. u. statt: „D." lies: „DOEBNER".
„ 1240 Spalte 1 streiche: „(Dithymolyl)-äthylenchinhydron 1031." und „(Dithymolyl)-äthylenchinon 1031.".
„ 1243 „ 1 bei (Hydro)-chinon statt: „636" lies: „836".

Zu Band VII.

Seite 42 Zeile 2 v. o. statt: „d-menthanon-(3)" lies: „p-menthanon-(3)".
„ 58 „ 15 v. u. statt: „[cyclohexen-(1)-yl-(1)]" lies: „[cylohexen-(6)-yl]".
„ 397 „ 9 v. o. statt: „1-Benzalmenthon" lies: „2-Benzal-menthon".
„ 400 zwischen Zeile 19 u. 18 v. u. schalte ein: „Man destilliert 1 Tl. α-naphthoesaures Calcium mit 10 Tln. Calciumformiat (LUGLI, *G.* **11**, 394)."
„ 708 Zeile 15 v. o. statt: „388" lies: „988".
„ 870 am Schluß des letzten Artikels füge hinzu: „**5-Oxim** $C_{17}H_{19}O_3N = C_{17}H_{18}O_2(:N \cdot OH)$. Als solches ist vielleicht eine Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$ aufzufassen, die Syst. No. 801 bei 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) eingeordnet ist".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.